

Zn(O,S) Puffer Eigenschaften in Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tobias Adler aus Darmstadt
Dezember 2013 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Surface
Science

Zn(O,S) Puffer Eigenschaften in Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen

genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Tobias Adler aus Darmstadt

1. Gutachten: Apl. Prof. Dr. A. Klein
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. H. von Seggern

Tag der Einreichung: 18.09.2013

Tag der Prüfung: 26.11.2013

Darmstadt — D 17



Für meine Familie



Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Absorber/Puffer Grenzfläche einer Cu(In,Ga)Se₂ Solarzelle mit Standard CdS Puffer und alternativem ZnO_{1-x}S_x (ZnOS) Puffer an industrienahen Proben charakterisiert. Hierfür wurde zum einen die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und zum anderen Impedanzmessungen verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse der XPS Messungen zeigen die elektronische Struktur des Valenzbandmaximums der einzelnen Materialien. Über die Anpassung der Valenzbänder und der Bandlücken der einzelnen Materialien wird die Anpassung der Leitungsbänder bestimmt. Der Auger Parameter gibt für die ZnOS Puffer die chemische Zusammensetzung wieder. In Verbindung mit Materialkenndaten aus der Literatur konnten aus den erhaltenen Werten mögliche Banddiagramme zur Interpretation des Bauteilverhaltens entwickelt werden.

Aus den durchgeführten Impedanzmessungen resultiert das kapazitive Verhalten der Solarzellen. Das kapazitive Verhalten zeichnet sich durch Transienten der Impedanzparameter aus. Eine mögliche Interpretation der Transienten ist die Diffusion von Kupfer-Defekten in der Absorberschicht. Hiermit können die in der Literatur bekannten Phänomene beim Anlegen einer negativen Spannung erklärt werden. Andere aus der Literatur bekannte metastabile Phänomene sind mit dieser Theorie nicht erklärbar, sind aber auch nicht notwendigerweise auf die gleiche Ursache zurück zu führen und damit losgelöst voneinander zu betrachten.



Abstract

This work deals with the characterization of the chemical and elektronical prooporties of the absober/buffer interface in a Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with a standard CdS buffer layer and an alternative ZnO_{1-x}S_x buffer layer on industry-oriented samples. The methods of choice are X-ray photoelectron spectroscopy and Impedance spectroscopy.

The X-ray photoelectron spectroscopy results show the elektronical structure of the valence band maximum of the different materials. Using the valence band offset and the band gaps of the used materials, the offset in the conduction band is determined. With the help of the Auger Parameter, the composition of the ZnO_{1-x}S_x buffer layer is determined. Together with the known properties of the materials from literature, potential band diagrams could be derived and help to interpretate the performance of the cells.

The performed Impedance measurements show a transient behaviour of the impedance, which is assigned to the diffusion of copper defects in the absorber layer. With this mechanism the well known phenomenon by applying a reverse bias on the cell could be explained. Other metastable effects could not be explained with this theory, but the different effects aren't bound to originate from the same defect and can be considered detached.



Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Grundlagen	1
1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Gliederung der Arbeit	5
2	Grundlagen	7
2.1	Halbleiter	7
2.1.1	Fermi-Niveau	8
2.1.2	Dotierung	9
2.1.3	Rekombination	10
2.1.4	Selbstkompensation	11
2.1.5	Bandverbiegung	12
2.1.6	Grenzflächenausbildung	13
2.1.7	Ladungsträgertransport	15
2.2	Solarzellen	17
2.2.1	CIGS-Dünnschichtsolarzellen	19
2.2.2	Materialien	21
2.2.3	Grenzfläche CIGS/Puffer	25
2.2.4	Metastabilitäten	27
3	Experimentelle Methodik	33
3.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	33
3.1.1	Grundlagen	33
3.1.2	Schematischer Strahlengang	36
3.1.3	Informationstiefe	37
3.1.4	Chemische Analyse	37
3.1.5	Quantitative Analyse der Zusammensetzung	38
3.1.6	Schichtdickenbestimmung	39
3.1.7	Bestimmung der Bandanpassung	39
3.2	Impedanzmessungen	42
3.2.1	Frequenzabhängige Impedanz Messung (C-f)	42

3.2.2	Spannungsabhängige Impedanzmessung (C-V)	46
3.2.3	Zeitabhängige Impedanzmessung (C-V-t)	46
3.3	SCAPS	49
4	Durchführung	51
4.1	Probenpräparation	51
4.1.1	Chemische Badabscheidung	51
4.1.2	Sputterdeposition	52
4.1.3	Grenzflächen	54
4.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	54
4.3	Impedanzmessungen	55
II	Ergebnisse und Auswertung	57
5	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	59
5.1	Schichteigenschaften	59
5.1.1	Oberflächenbeschaffenheit	59
5.1.2	Schichtdicken	59
5.1.3	Tiefe des Sputtergrabens am Ende eines Sputtertiefenprofils	61
5.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	62
5.3	Bestimmung der Valenzbandmaxima	64
5.3.1	CIGS	64
5.3.2	CdS	67
5.3.3	$\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	67
5.3.4	Diskussion	67
5.4	Quantitative Analyse der Zusammensetzung	68
5.4.1	Intensitäten der Rumpfniveaus	68
5.4.2	Auger Parameter	71
5.4.3	Sputtertiefenprofile	74
5.4.4	Diskussion	80
5.5	Grenzflächenexperimente	81
5.5.1	Bestimmung der Bandanpassung mittels Sputtertiefenprofil	81
5.5.2	CIGS/CBD-CdS	82
5.5.3	CIGS/CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	88
5.5.4	CIGS/RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$	93
5.5.5	CIGS/RF- $\text{ZnO}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	96
5.5.6	Diskussion zur Bandanpassung	98
5.6	Temperaturbehandlung der Pufferschichten	101

5.7	Banddiagrammbestimmung	104
5.7.1	Die Bandlücke von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$	104
5.7.2	Valenz- und Leitungsbandversatz	105
5.7.3	Einfluss der Dielektrizitätskonstante des Puffermaterials	106
5.7.4	Banddiagramm der CIGS Solarzelle mit CdS Puffer	107
5.7.5	Banddiagramm der CIGS Solarzelle mit CBD-ZnOS Puffer	108
6	Impedanzmessungen	111
6.1	Frequenzabhängige Impedanzmessungen	112
6.1.1	Real- und Imaginärteil	112
6.1.2	Impedanz, Phasenwinkel und Verlust	113
6.1.3	Kramers-Kronig Test	115
6.1.4	Auswertung des Cole-Cole Plots ohne Ersatzschaltbild	115
6.1.5	Auswertung der Impedanzparameter mit Ersatzschaltbildern	118
6.1.6	Einfluss der Messfrequenz auf C-V Messungen	122
6.1.7	Einfluss der Messfrequenz auf C-V-t Messungen	123
6.2	Einfluss der Pufferdicke und des Frontkontaktes	124
6.2.1	C-f Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken	124
6.2.2	C-V Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken	127
6.2.3	C-V-t Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken	128
6.2.4	I-V Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken	128
6.2.5	Diskussion zum Frontkontakt	129
6.3	C-V Messungen an Solarzellen	130
6.3.1	Zeitabhängigkeit der Messergebnisse	130
6.3.2	Mott-Schottky Auswertung	132
6.4	C-V-t Messungen	135
6.4.1	Kapazitätstransienten	137
6.4.2	Interpretation der Zeitkonstanten	139
6.5	Trennung von Light Soaking und Kapazitätstransienten	140
6.6	Vergleich der Kapazitätsmessungen mit SCAPS Berechnungen	140
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	143
7.1	Zusammenfassung	143
7.1.1	XPS	144
7.1.2	Impedanz	147
7.2	Ausblick	149
7.3	Fazit	151

Literaturverzeichnis	152
Anhang	170
A Spektren und Daten	171
A.1 Detailspektren CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} mit Seed Layer	171
A.2 Detailspektren RF-ZnO _{0.5} S _{0.5}	173
A.3 Detailspektren RF-ZnO _{0.8} S _{0.2}	175
A.4 Detailspektren CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} (ungeheizt und geheizt)	176
A.5 Bandanpassungen RF-ZnO _{0.5} S _{0.5}	178
A.6 Impedanzmessungen: C-f in Cole-Cole Plot von CBD-CdS Solarzellen	179
A.7 Impedanzmessungen: C-f in Cole-Cole Plot von CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} Solarzellen	180
A.8 Impedanzmessungen: C-V-t von CBD-CdS Solarzellen	181
A.9 Impedanzmessungen: C-V-t von CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} Solarzellen	182
A.10 Verwendete Daten: ASFs	183
A.11 Verwendete Daten: Ladungsträgerkonzentrationen CBD-CdS Solarzelle	185
A.12 Verwendete Daten: Ladungsträgerkonzentrationen CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} Solarzelle . . .	186
A.13 Vergleich IV Messungen und SCAPS	186
A.14 Bindungsenthalpien	187
B Symbole und Abkürzungen	189
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	191
Lebenslauf	193
Danksagung	195
Eidesstattliche Erklärung	197

Teil I

Einleitung und Grundlagen



1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Photovoltaikindustrie hat in den letzten Jahren einen wahren Wachstumsschub erlebt, nicht zuletzt durch das Solarförderungsgesetz der Bundesregierung. Neben den etablierten Silizium-solarzellen reiften die Dünnschichtsolarzellen in den letzten Jahren zu kommerziellen Produkten. Im Labormaßstab liegt der aktuelle maximale Wirkungsgrad für Zellen mit Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS)-Absorber (0.5 cm^2 Fläche) bei 20.3 % [1]. Das theoretische Maximum ist abhängig von der Bandlücke des Absorbermaterials und liegt bei ca. 30 % [2]. Die Module besitzen einen Wirkungsgrad von 15.7 % (9700 cm^2 Fläche) und 13.5 % (3500 cm^2 Fläche) für Cadmiumfreie Module [3]. Die besten Wirkungsgrade werden bei Zellen mit CdS-Pufferschicht erreicht. Aufgrund der Toxizität von Cadmium und der relativ geringen Bandlücke des CdS von 2.42 eV [4], bei der ein Teil des Lichts im CdS absorbiert wird und so den Strom der Zelle limitiert, wird vermehrt an alternativen Puffermaterialien geforscht.

Als alternative Puffermaterialien werden in der Literatur folgende Kandidaten aufgrund ihrer höheren Bandlücke im Vergleich zu CdS identifiziert: $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ und In_2S_3 [5]. Hierbei werden die jeweiligen Schichten mittels verschiedener Depositionsmethoden abgeschieden. Bei mittels Atomic Layer Deposition (ALD) abgeschiedenem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ beträgt die Abscheidedauer 15 min und es werden im Labormaßstab Wirkungsgrade von 18.5 % erzielt [6]. Alternativ kann die Abscheidung mittels Chemical Bath Deposition (CBD) erfolgen. Die Abscheidedauer und die erreichten Wirkungsgrade sind mit denen von ALD-Schichten vergleichbar. Eine weitere Depositionsmethode ist das Sputtern. Hierbei kann zwischen Ko-Sputtern von einer ZnO und einer ZnS-Quelle (11.5 % [7]) und zwischen reaktiven Sputtern von einer ZnS-Quelle unter Sauerstoffatmosphäre (13.7 % [8]) unterschieden werden. Die Zellen mit kokesputterten $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Puffern erreichten Wirkungsgrade von 16.2 % [9], Zellen mit ALD- In_2S_3 Puffern 16.4 % [10].

Ziel dieser Arbeit ist es mit der Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Impedanzmessungen in Abhängigkeit von Frequenz (C-f), Spannung (C-V) sowie Zeit (C-V-t) die elektronische Struktur der Solarzelle besser zu verstehen. Dazu werden XPS Messungen an den Grenzflächen zwischen CIGS und den Puffermaterialien CdS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ durchgeführt. Hierbei gibt besonders die elektronische Struktur der Bänder Aufschluss über Transportphänomene in den Leitungsbändern. Durch Impedanzmessungen an kompletten Zellen wird deren kapazitives Verhalten bestimmt und mit den XPS Messungen verknüpft. Eine weitere Beobachtung

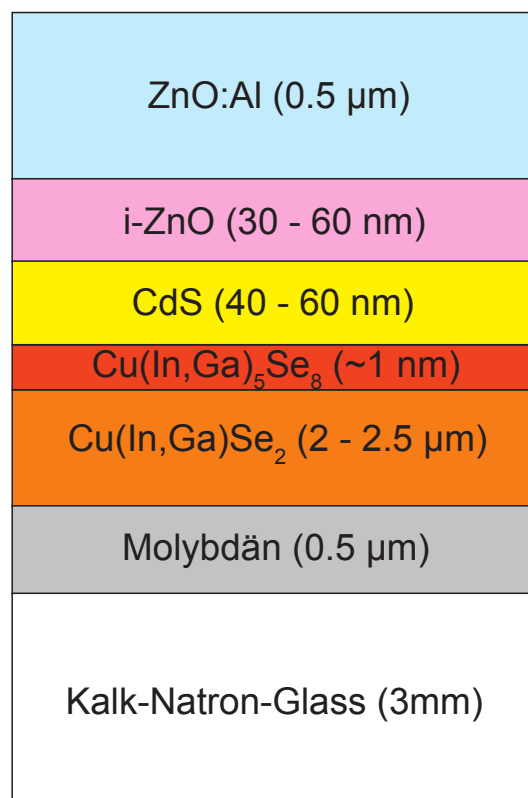
der Impedanzmessung ist das Auftreten von sogenannten Transienten, das heißt sich zeitlich ändernden Parametern (hier der Kapazität). Diese Transienten werden qualitativ charakterisiert und mit einer Diffusion von Kupfer an der Grenzfläche vom CIGS zum Puffermaterial interpretiert. Alternative Interpretationen werden im Theorieteil erläutert, aber nicht weiter verfolgt. Durch die Konstruktion eines Banddiagramms, das auf den XPS Daten basiert und die Impedanzmessungen in SCAPS Simulationen wieder gibt, werden XPS und Impedanzmessungen miteinander verknüpft, und es wird eine schlüssige Interpretation der gemessenen Daten erhalten.

Die XPS Messungen finden an dem Darmstädter Integrierten SYstem für Solarzellenforschung (DAISY-Sol) und Darmstädter Integrierten SYstem für Materialforschung (DAISY-Mat) statt. Mittels XPS werden die besetzten elektronischen Zustände innerhalb eines Materials detektiert, was direkten Aufschluss über die Lage des Valenzbandmaximums (VBM) gibt. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Absorber- und Puffer-Material wurden an den Systemen CIGS/CdS und CIGS/ $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ studiert. Der typische Aufbau einer CIGS-Solarzelle ist in Abbildung 1.1 gezeigt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Rahmen des GRACIS Projekts (Gradienten in CIGS Solarzellen) [11] erarbeitet.

Abbildung 1.1: Schematische Schichtreihenfolge einer CIGS-Solarzelle mit Standard CdS-Puffer. Die ungefähren Schichtdicken der einzelnen Schichten sind in Klammern angegeben. Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ Phase wird auch als Defektphase (engl.: ordered vacancy compound - OVC, ordered defect compound - ODC) oder wie hier 158 Phase nach ihrer Stöchiometrie bezeichnet.

Die Zelle ist in Substratkonfiguration aufgebaut, bei der alle aktiven Schichten auf dem Glassubstrat deponiert werden und dieses als Boden der Zelle dient. Das Molybdän ist der Rückkontakt der Zelle, die Grenzfläche CIGS/CdS mit der 158 Phase stellt den p-n-Kontakt der Solarzelle dar. Die Funktion der i-ZnO-Schicht ist noch nicht vollkommen verstanden, führt aber empirisch zu besseren Solarzellen. Das Aluminium-dotierte ZnO dient als Frontkontakt.



1.2 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile. Im ersten Teil der Arbeit (I) werden die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 zum Thema Halbleiter und Solarzellen abgehandelt und die verwendeten Materialsysteme besprochen. Des weiteren werden die experimentellen Methoden in Kapitel 3 vorgestellt und die Durchführung der Experimente in Kapitel 4 besprochen.

Im zweiten Teil der Arbeit (II) werden die erhaltenen Ergebnisse der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in Kapitel 5 und die Ergebnisse der Impedanzmessungen in Kapitel 6 vorgestellt und interpretiert. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst und diskutiert. Abschließend wird ein Ausblick über mögliche weitere Experimente und Vorgehensweisen gegeben.



2 Grundlagen

Die hier behandelten Grundlagen geben nur einen kleinen Einblick in die behandelte Materie und ersetzen deshalb nicht das Studieren von weiterführender Literatur. Die Grundlagen zum Thema Halbleiter findet sich in den Büchern von Sze [12, 13], sowie in dem Skript zur Vorlesung Halbleitergrenzflächen [14]. Zu Metall/Halbleiter-Kontakten ist das Buch von Rhoderick und Williams zu empfehlen [15]. Einen guten Überblick über Solarzellen geben die Bücher von Luque et al. [16] und Würfel [17]. Die elektrische Charakterisierung von Halbleitern wird in dem Artikel von Miller et al. [18] und in dem Buch von Schroder [19] behandelt. Eine gute Übersicht über die Impedanzspektroskopie findet sich in dem Artikel von J.R. Macdonald [20]. Als weiterführende Literatur wird auf das Buch von Barsoukov und J.R. Macdonald verwiesen [21]. Eine gute Übersicht über Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bieten das Buch von Wagner et al. [22] und der Artikel von Klein et al. [23]. In dem Buch von Siebentritt et al. [24] wird das Materialsystem CIGS genauer erläutert.

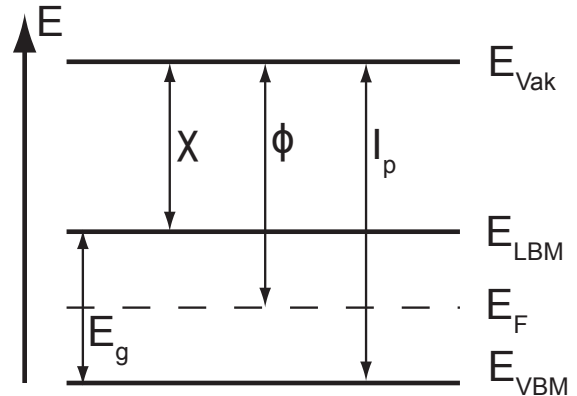
2.1 Halbleiter

Halbleiterbauelemente wie Leuchtdioden, Halbleiterlaser, Transistoren und Solarzellen werden zum Großteil durch die Eigenschaften ihrer Grenz- und Oberflächen bestimmt. So wirkt ein Metall/Halbleiter-Kontakt, der sogenannte Schottky-Kontakt [25], genau wie ein p/n-Kontakt gleichrichtend. Dieses Verhalten ist auf die Barrieren zwischen den Materialien zurück zu führen. Bei einem Metall/Halbleiter-Kontakt wird von einer Schottky-Barriere ϕ_B gesprochen, bei einem p/n-Kontakt von Banddiskontinuitäten (Valenzbandversatz (ΔE_{VB}) und Leitungsbandversatz (ΔE_{LB})).

Halbleiter und Isolatoren sind Materialien, die im Gegensatz zu Metallen eine Bandlücke besitzen, in der keine besetzbaren Zustände liegen. Bei einem Halbleiter kann durch Dotierung, d.h. dem Einbringen von Fremdatomen mit höherer oder geringerer Valenz als die des Halbleiters, das Material leitfähig gemacht werden. Bei Isolatoren ist dies unter anderem nicht möglich, da die Bandlücke der Isolatoren zu groß, sprich größer 3 eV ist. Die Bandlücke trennt Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum. Das Valenzband ist beim Halbleiter bis zum Valenzbandmaximum mit Elektronen besetzt. Das Leitungsband ist leer, enthält also keine Elektronen. Bei einem undotierten Halbleiter liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke (siehe Abbildung 2.1). Die Elektronenaffinität χ definiert den Abstand zwischen dem tiefsten unbesetzten Zustand und dem Vakuumniveau E_{vak} . Das Ionisationspotential I_p beschreibt den Abstand zwi-

schen höchstem besetzten Zustand und dem Vakuumniveau. Die Austrittsarbeit φ ist als der Abstand zwischen Fermi-Niveau E_F und Vakuumniveau definiert. In einem Metall sind χ , I_p und φ gleich.

Abbildung 2.1: Schematisches Banddiagramm eines undotierten Halbleiters mit eingezeichneten Kennwerten. Das Fermi-Niveau E_F liegt in der Mitte der Bandlücke E_g , welche sich durch das Energieniveau des Valenzbandmaximums E_{VBM} und des Leitungsbandminimums E_{LBM} definiert. Die Elektronenaffinität χ , die Austrittsarbeit φ und das Ionisationspotential I_p beziehen sich jeweils auf das Vakuumniveau E_{vak} .



2.1.1 Fermi-Niveau

Das Fermi-Niveau gibt die Energie an, bei der die Energiezustände eine Besetzungswahrscheinlichkeit von $1/2$ haben. Bei $T = 0\text{ K}$ sind die Zustände in einem Material bis zum Fermi-Niveau besetzt. Falls das Fermi-Niveau in der Bandlücke liegt, in der keine Zustände vorhanden sind, ist das Valenzband bis zum Valenzbandmaximum besetzt. Die Fermi-Dirac-Funktion (2.1) beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit mathematisch und entspricht dem Verhältnis zwischen gefüllten und verfügbaren Zuständen.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (2.1)$$

mit k der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur. Die Fermiverteilungsfunktion kann mittels der Boltzmann-Näherung (2.2) angenähert werden, sofern das Fermi-Niveau mindestens $3kT$ (bei Raumtemperatur ca. 75 meV) von den Bandkanten des Halbleiters entfernt ist. Es wird dann von einem nicht entarteten Halbleiter gesprochen. Die nachfolgenden Überlegungen werden für einen n-Halbleiter durchgeführt, sind aber entsprechend für einen p-Halbleiter durchführbar.

$$f(E) \approx e^{-(E_{LB}-E_F)/kT} \quad (2.2)$$

Durch die Faltung der Fermi-Dirac-Funktion mit der Zustandsdichte im Halbleiter wird die Ladungsträgerdichte n erhalten (2.4). Die Zustandsdichte hängt von der Dispersion der Bänder ab und kann nahe der Bandlücke näherungsweise durch eine Parabel beschrieben werden (2.3).

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{\text{LBM}}} \quad (2.3)$$

Hierbei ist m^* die effektive Masse der Elektronen und h das Planck'sche Wirkungsquantum. Die Elektronenkonzentration im Leitungsband berechnet sich mit dieser Näherung zu

$$n = \int_{E_{\text{LBM}}}^{\infty} N_{\text{LB}}(E) \cdot f(E) dE \approx N_{\text{LB}} e^{-(E_{\text{LBM}} - E_F)/kT} \quad (2.4)$$

N_{LB} beschreibt die effektive Zustandsdichte über Gleichung (2.5).

$$N_{\text{LB}} = 2 \left(\frac{2\pi m^* k T^2}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

2.1.2 Dotierung

Bei einem undotiertem Halbleiter liegt das Fermi-Niveau bei einer Temperatur von 0 K genau in der Mitte der Bandlücke. Durch das Einbringen von Dotieratomen ändert sich die Lage des Fermi-Niveaus. Beim Dotieren mit Atomen höherer Valenz, den sogenannten Donatoren (n-Dotierung) verschiebt sich das Fermi-Niveau aufgrund der zusätzlichen Elektronen zum Leitungsband hin. Liegt das Fermi-Niveau oberhalb des Donatorniveaus ist dieses bei $T = 0 \text{ K}$ voll besetzt und elektrisch neutral, da keine Elektronen ins Leitungsband abgegeben wurden. Liegt das Fermi-Niveau unterhalb des Donatorniveaus, so ist das Donatorniveau unbesetzt und das Donatorniveau ist positiv geladen. Die Ladungsträgerdichte der positiven Donatoren wird mit N_D^+ bezeichnet. Ein Akzeptor nimmt ein Elektron auf und besitzt somit eine negative Ladung (p-Dotierung). Für p-dotierte Halbleiter ist das Akzeptorniveau neutral, wenn das Fermi-Niveau unterhalb des Akzeptorniveaus liegt und negativ geladen, wenn das Fermi-Niveau oberhalb des Akzeptorniveaus liegt. Die Ladungsträgerdichte der negativ geladenen Akzeptoren wird mit N_A^- bezeichnet.

In einem Halbleiter ist die Ladungsneutralitätsbedingung (2.6) gegeben durch

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (2.6)$$

Durch das Dotieren wird die Ladungsträgerkonzentration n oder p erhöht und somit steigt die Leitfähigkeit des Materials. Verbindungshalbleiter wie CIGS können aufgrund von Eigendefekten auch ohne das Einbringen einer Dotierung von außen freie Ladungsträger aufweisen. Hierbei handelt es sich z.B. um Kupferleerstellen, die als Elektronenakzeptor wirken und somit eine p-Dotierung verursachen.

2.1.3 Rekombination

Bei der Rekombination treffen sich ein Elektron aus dem Leitungsband und ein Loch aus dem Valenzband und eliminieren sich gegenseitig. Dies kann durch Ladungsträgerfallen (Defekte) in der Mitte der Bandlücke geschehen. Außerdem kann Rekombination strahlend über Band-zu-Band Übergänge und durch Auger-Rekombination stattfinden. Rekombination führt zum Verlust von photogenerierten Überschuss-Ladungsträgern und somit zu geringeren Effizienzen in Solarzellen. Entgegen dem Einfangen von Elektronen und Löchern auf einem Defekt wirkt die Emission von Elektronen und Löchern von diesem Defekt.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Defekt mit einem Ladungsträger besetzt ist, hängt direkt von der energetischen Distanz des Defekts zu der entsprechenden Bandkante ab. Ein Elektronendonator sitzt nahe am Leitungsbandminimum. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser mit einem Loch besetzt ist ist also relativ hoch, während die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand mit einem Elektron besetzt ist sehr gering ist. Zu einer Rekombination von Ladungsträgern kann es aber nur kommen, wenn ein Zustand zur gleichen Zeit mit einem Elektron und einem Loch besetzt ist. Dies ist am Wahrscheinlichsten in Zuständen in der Bandmitte, da dort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen und Löchern ungefähr gleich groß ist.

Die Rekombination auf einem einzelnen Defektniveau wird als Shockley-Read-Hall Rekombination bezeichnet und wird über die Rekombinationsrate u beschrieben [26]:

$$u = \frac{\sigma_n \sigma_p \cdot \langle v_{th} \rangle \cdot (n \cdot p - n_i^2) \cdot N_T}{\sigma_n \cdot \left(n + n_i \cdot \exp\left(\frac{E_T - E_i}{kT}\right) \right) + \sigma_p \cdot \left(p + n_i \cdot \exp\left(-\frac{E_T - E_i}{kT}\right) \right)} \quad (2.7)$$

Hierbei sind σ_n und σ_p die Wirkungsquerschnitte für Elektronen und Löcher, $\langle v_{th} \rangle$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger, E_T die Energie und N_T die Konzentration des Defektes, E_i die Lage des Fermi-Niveaus für einen intrinsischen Halbleiter und n_i die Konzentration der intrinsischen Ladungsträger.

2.1.4 Selbstkompensation

Halbleiter die Selbstkompensationseffekte zeigen, zeichnen sich durch eine maximale bzw. minimale Lage des Fermi-Niveaus, auch bei extrem hohen Dotierungen, aus. Die Ursache dieses Verhaltens wird am Beispiel eines n-dotierten Halbleiters erläutert. Ein Donator ist unbesetzt falls das Fermi-Niveau unterhalb des Energieniveaus des Donators (hier E_T) liegt. Der Donator hat ein Elektron in das niedrigste noch unbesetzte Niveau im Leitungsband oder an einen Akzeptor abgegeben. Hierbei wird die Energie, die dem Abstand zwischen Donatorniveau und Fermi-Niveau entspricht, gewonnen. Werden nun Akzeptoren in den Halbleiter eingebracht und deren Konzentration immer weiter erhöht, ändert sich die Position des Fermi-Niveaus und die Bildungsenthalpie des Donators kann, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, verringert werden. Dies ist so lange möglich, bis die Defektbildungsenthalpie des Donators gleich null wird. An diesem Punkt, dem Pinning-Niveau (E_{pin}), bildet sich der Defekt spontan selbst und eine weitere Zugabe an Akzeptoren ändert die Lage des Fermi-Niveaus nicht weiter.

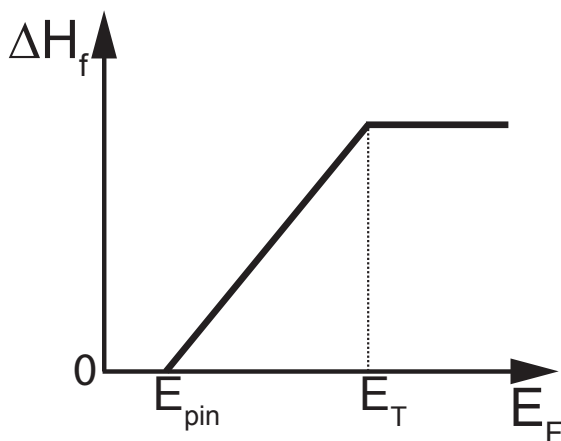


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Defektbildungsenthalpie ΔH_f über der Position des Fermi-Niveaus eines Donators bei Zugabe von Akzeptoren, die ΔH_f bis zum Pinning-Niveau E_{pin} verringern, um den Selbstkompensationsmechanismus zu veranschaulichen.

Durch diesen Effekt und die Löslichkeit der entsprechenden Dotieratome kann eine Dotierungsgrenze erreicht werden, ab der die weitere Dotierung keine Veränderung des Fermi-Niveaus mehr bringt. In einem nicht kompensierten n-Halbleiter ist in der Ladungsneutralitätsbedingung (2.6) die Ladungsträgerdichte der Minoritätsladungsträger (p) und die Konzentration der Akzeptoren zu vernachlässigen (da $N_D \gg N_A$). Hierdurch wird die Ladungsneutralitätsbedingung zu $n \approx N_D^+$. Es wird von elektronischer Kompensation gesprochen. Im Falle eines Isolators ist die Dotierkonzentration (N_D, N_A) viel größer als die Ladungsträgerkonzentration (n, p) und es ergibt sich für die Ladungsneutralitätsbedingung $N_A^- \approx N_D^+$. Es wird von ionischer Kompensation gesprochen.

2.1.5 Bandverbiegung

Die Verschiebung des Fermi-Niveaus kann zusätzlich zu einer Dotierung auch durch chemische- und physikalische Gradienten an den Grenz- und Oberflächen eines Materials hervorgerufen werden. Unter einem chemischen Gradienten wird hier eine lokale Änderung der Zusammensetzung verstanden. Diese führt aufgrund der Ladungsneutralitätsbedingung zu lokal unterschiedlichen Fermi-Niveaus. Da sich das Fermi-Niveau im thermodynamischen Gleichgewicht aber angleicht resultiert daraus eine Verbiegung der Bandstruktur. Hierbei bildet sich in der Raumladungszone kein elektrisches Feld aus, da die Ladungsneutralitätsbedingung für jeden Ort Bestand hat. Im Gegensatz dazu sind in einem physikalischen Gradienten Ladungen räumlich getrennt und die Ladungsneutralitätsbedingung gilt lokal nicht mehr. Dies kann durch Oberflächenzustände oder durch die Ausbildung einer Grenzfläche verursacht werden und führt zu einer veränderten Lage des Fermi-Niveaus durch eine Umverteilung der Ladungsträger. Hierbei wird zwischen der Anreicherungs-, Verarmungs- und Inversionsrandschicht unterschieden. Bei einer Anreicherung mit Elektronen biegen sich die Bänder nach unten, da deren Energie abgesenkt wird. Dementsprechend führt eine Verarmung an Elektronen zu einer Bandverbiegung nach oben. Bei einer Inversionsrandschicht in einem p-Halbleiter verarmt der Halbleiter an der Grenzfläche so stark an Löchern, dass sich das Fermi-Niveau so weit nach oben schiebt (bzw. die Bänder nach unten biegen), dass das Material an der Grenzfläche n-leitend wird.

Die Poisson-Gleichung (2.8) beschreibt den Zusammenhang zwischen elektrostatischem Potential ϕ und der Ladungsträgerkonzentration ρ .

$$\rho(x) = -\epsilon\epsilon_0 \frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \quad (2.8)$$

Hierbei ist ϵ die Permittivität des Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Mit der Annahme, dass in einem p-Halbleiter alle Akzeptoren für $x \geq 0$ ionisiert sind (engl.: depletion approximation [27]), das heißt $N_A^- \gg N_D^+$ sowie $p \gg n$ ergibt sich $\rho(x) = q \cdot N_A^-$. Durch zweimalige Integration der Ladungsträgerkonzentration über die Weite W der Raumladungszone ergibt sich das elektrostatische Potential ϕ . Das elektrostatische Potential sowie die Bänder in einer Randschicht besitzen einen parabelförmigen Verlauf. Der Maximalwert der Bandverbiegung wird auch als Diffusionsspannung V_d bezeichnet und kann mit Gleichung (2.9) beschrieben werden.

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_d}{qN_A}} \quad (2.9)$$

Hierbei hängt die Weite W der Raumladungszone in einer Solarzelle mit deren Kapazität zusammen. Dies wird in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben.

2.1.6 Grenzflächenausbildung

An einer Halbleiter-Hetero-Grenzfläche, der Grenzfläche zwischen zwei Halbleitern unterschiedlichen Materials, kommt es durch die unterschiedlichen Bandlücken der beiden Kontaktmaterialien zu Diskontinuitäten, dem sogenannten Valenzbandversatz (ΔE_{VB}) im Valenzband und dem Leitungsbandversatz (ΔE_{LB}) im Leitungsband. Diese können positive und negative Werte annehmen sowie gleich null sein. Bei negativem ΔE_{VB} bzw. ΔE_{LB} spricht man von einem „cliff“. Ein positiver Versatz wird als „spike“ bezeichnet (siehe Abbildung 2.3). Ein spike im Leitungsband wirkt als eine Barriere für den Transport der Elektronen, ein cliff im Valenzband als eine Barriere für den Transport von Löchern. Generell können die Ladungsträger eine solche Barriere durch thermionische Emission überwinden, wenn die Barriere eine bestimmte Höhe nicht überschreitet [28]. In der Literatur wird hierfür ein Wert von ca. 0.4 eV angenommen [29, 30]. Bei einem cliff verringert sich die Bandlücke an der Grenzfläche, die proportional zur Leerlaufspannung V_{OC} ist und somit auch der Wirkungsgrad der Solarzelle. Die richtige Art und Größe der Bandanpassung sorgt folglich für einen optimalen Ladungsträgertransport innerhalb der Bänder.

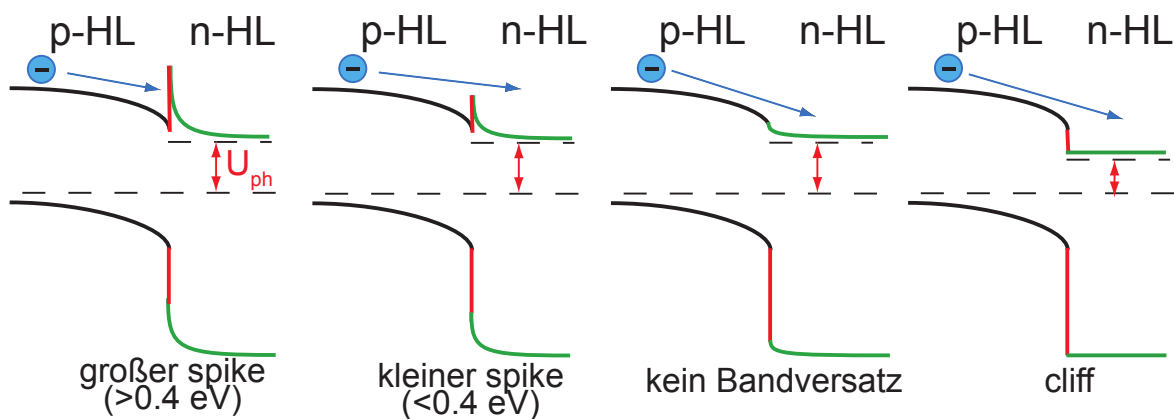


Abbildung 2.3: Verschiedene Arten der Bandanpassung zwischen *p*-Halbleiter (*p*-HL) und *n*-HL im Leitungsband: (von links nach rechts) großer spike, kleiner spike, kein Bandversatz und cliff jeweils im Leitungsband.

Das von Mott und Schottky vorgestellte Modell zur Bestimmung der Barriere an einer Metall/Halbleiter Grenzfläche und das Modell von Anderson [31–33], welches den Bandversatz an den Grenzflächen zweier Materialien beschreibt, beruhen beide auf derselben Annahme: Die Bandanpassung ist durch das Angleichen der Vakuumniveaus der beiden Kontaktmaterialien bestimmt.

Diese Annahme wird auch als Elektronenaffinitätsregel bezeichnet. Aus ihr folgen direkt die beiden Gleichungen (2.10) und (2.11) zur Bestimmung der Bandversätze:

$$\Delta E_{LB}(1,2) = \chi(1) - \chi(2) \quad (2.10)$$

$$\Delta E_{\text{VB}}(1, 2) = I_{\text{p}}(2) - I_{\text{p}}(1) \quad (2.11)$$

Hierbei entspricht die Summe der Bandversätze für Valenz- und Leitungsband der Differenz der Bandlücken beider Materialien (2.12).

$$\Delta E_{\text{LB}}(1, 2) + \Delta E_{\text{VB}}(1, 2) = E_{\text{g}}(2) - E_{\text{g}}(1) \quad (2.12)$$

Die so bestimmten Bandanpassungen verhalten sich kommutativ (2.13, 2.14) und transitiv (2.15, 2.16).

$$\Delta E_{\text{LB}}(1, 2) + \Delta E_{\text{LB}}(2, 1) = 0 \quad (2.13)$$

$$\Delta E_{\text{VB}}(1, 2) + \Delta E_{\text{VB}}(2, 1) = 0 \quad (2.14)$$

$$\Delta E_{\text{LB}}(1, 2) + \Delta E_{\text{LB}}(2, 3) = \Delta E_{\text{LB}}(1, 3) \quad (2.15)$$

$$\Delta E_{\text{VB}}(1, 2) + \Delta E_{\text{VB}}(2, 3) = \Delta E_{\text{VB}}(1, 3) \quad (2.16)$$

Bei der Elektronenaffinitätsregel werden keine Grenzflächenzustände wie Grenzflächendipole berücksichtigt. Unter einem Grenzflächendipol wird ein Sprung im Vakuumniveau verstanden, der durch das Angleichen des Fermi-Niveaus zweier Materialien entstehen kann.

Die Bestimmung der Barrierenhöhe bei Metall/-Halbleiter Grenzflächen zeigt im Vergleich zur Berechnung mit der Elektronenaffinitätsregel deutlich andere Werte. Was auf ein nahezu konstantes Fermi-Niveau an der Grenzfläche zurück zu führen ist, das sich kaum mit dem verwendeten Metall ändert. Dieses Festhalten des Fermi-Niveaus wird als Fermi-Level-Pinning bezeichnet. Der Grenzflächenindex S ist ein Maß für das Fermi-Level-Pinning. Bei großen Werten tritt fast kein Fermi-Level-Pinning auf, bei kleinen Werten ist das Fermi-Niveau deutlich gepinnt.

Das Modell von Bardeen [34] berücksichtigt, dass es an der Oberfläche von Halbleitern Energiezustände gibt, die in der Bandlücke liegen können und aus nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche resultieren.

An einer Grenzfläche können diese Oberflächenzustände abgesättigt werden. Trotzdem können durch die Anschlußbedingung der Wellenfunktionen an der Grenzfläche Energiezustände in der Bandlücke eines Halbleiters existieren. Diese werden metallinduzierte Bandlückenzustände (engl.: metal induced gap states, MIGS) genannt.

2.1.7 Ladungsträgertransport

Drift

Beim Ladungsträgertransport wird zwischen Drift und Diffusion unterschieden. Unter Drift versteht man den Transport eines geladenen Teilchens unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Die elektrischen Feldlinien entspringen dem positiven Pol und enden am negativen Pol. Durch das angelegte elektrische Feld steigt das elektrostatische Potential der Bänder am negativen Pol an und fällt am positiven Pol ab. In einem Halbleiter, der einem elektrischen Feld ausgesetzt ist, bewegen sich die Elektronen im Leitungsband entgegen dem angelegten elektrischen Feld und Löcher im Valenzband in Richtung des elektrischen Feldes. Der Driftstrom setzt sich wie in Gleichung (2.17) beschrieben zusammen. Hierbei entspricht σ der Leitfähigkeit, F der elektrischen Feldstärke, e der Ladung, n der Ladungsträgerkonzentration und μ der Ladungsträgerbeweglichkeit der jeweiligen Ladungsträgerart.

$$J_{\text{Drift}} = \sigma \cdot F = e \cdot n \cdot \mu \cdot F \quad (2.17)$$

Diffusion

Unter Diffusion wird eine ungerichtete Bewegung verstanden, die aufgrund eines Gradienten im chemischen Potential zu einem Teilchentransport in einem Matrixmaterial führt. Auf der atomaren Skala geschieht dies durch Platzwechsel einzelner Atome. Hierbei wird zwischen drei verschiedenen Arten von Diffusionsprozessen unterschieden: Beim Leerstellenmechanismus wechselt die diffundierende Spezies über freie Plätze im Gitter den sogenannten Leerstellen ihre Position. Beim Zwischengittermechanismus bewegt sich die diffundierende Spezies auf Zwischengitterplätzen, was eine zusätzliche Bewegung des Festkörperrgitters voraussetzt. Im sogenannten „interstitialcy“ Mechanismus bewegen sich mehrere Atome (Ionen) kooperativ auf Zwischengitterplätzen. Für die Diffusion über die verschiedenen Mechanismen muss die sogenannte Migrationsbarriere ΔH_m überwunden werden. Diese ist abhängig von der zu diffundierenden Spezies, dem Wirtsgitter und dem jeweiligen Mechanismus.

Die Diffusion in CIGS spielt für einige Modelle zur Erklärung von Metastabilitäten (siehe Kapitel 2.2.4) eine zentrale Rolle. Deshalb soll hier ein kurzer Überblick über die in der Literatur bekannten Diffusionsprozesse in CIGS gegeben werden:

Alle Diffusionskoeffizienten sind bei vergleichbaren Temperaturen, die in etwa der Depositionstemperatur von CIGS (550 °C) entsprechen, bestimmt. Kupfer besitzt im Vergleich zu allen anderen Spezies im CIGS den größten Diffusionskoeffizienten, der zwischen 10^{-8} und 10^{-10} cm²/s [35–39] liegt. Die Diffusionskoeffizienten von Selen [40], Indium [41] und Gallium [41] sind

drei Größenordnungen kleiner. Der Diffusionskoeffizient von Cadmium ist $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ [42], der von Zink $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [43] und der von Schwefel $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [44]. Natrium sorgt im CIGS für eine geringere Interdiffusion von Indium und Gallium [45].

Mit steigender Korngröße, welche durch eine Cu-reiche Abscheidung im CIGS erreicht wird, steigt die Diffusionsgeschwindigkeit von In und Ga [46]. Eine Diffusion über Korngrenzen ist auszuschließen [47].

Die chemische Stabilität einer Grenzfläche und deren Eigenschaften hängen maßgeblich von der Fähigkeit zur Interdiffusion der beteiligten Spezies ab. So wurde eine Interdiffusion von S, Se und In an der Grenzfläche von CIGS/CdS von Heske et al. [48] nachgewiesen. Hierbei diffundiert S in Cu-reichem CuInSe_2 leichter als in Cu-armen [44]. Eine Cd-Diffusion vom CdS in das CIGS und eine Cu-Verarmung an der Grenzfläche vom CIGS zum CdS wurde von Nakada et al. [49] detektiert.

Der dominierende Mechanismus der Kupferdiffusion ist in der Literatur noch in der Diskussion. Aufgrund von theoretischen Berechnungen der Bildungsenthalpien ΔH_f für die möglichen diffundierenden Spezies sind zwei energetisch günstige Spezies identifiziert worden: Hierbei handelt sich um Kupferleerstellen, die nach der Kröger-Vink Notation [50] mit V_{Cu} ($\Delta H_f = 0.63 \text{ eV}$ [51]) abgekürzt werden und interstitielles Kupfer Cu_i^+ ($\Delta H_f = 0.17 \text{ eV}$ [52]); beide Werte wurden bei $E_F = E_{VB}$ berechnet. Mit Hilfe von zusätzlich bestimmten Migrationsbarrieren kann, für das typische Fermi-Niveau in kupferarmen Absorbermaterialien, wie es für CIGS Solarzellen verwendet wird, die Aktivierungsenergie für die einzelnen Diffusionsmechanismen berechnet werden. Die Aktivierungsenergie beträgt für die Diffusion über interstitielles Kupfer 1.14 eV für den direkten Mechanismus und 1.26 eV für den indirekten und 1.26 eV für die Diffusion über Kupferleerstellen [52]. Aufgrund der ähnlichen Aktivierungsenergien tragen somit alle drei Mechanismen zur Diffusion von Kupfer in CIGS bei.

Aufgrund der Tatsache, dass die mobile Spezies, sprich das Kupfer, auch eine native Dotierung darstellt, kann es durch die Diffusion von Kupfer zu lokalen p- und n-dotierten Bereichen im CIGS kommen [53]. Dies ist bei kupferarmen Oberflächen von p-dotiertem Volumenmaterial der Fall. Die Oberfläche besitzt eine n-Dotierung und es liegt somit eine Typinversion vor [54, 55].

Für Natrium wird eine schnellere Diffusion in oxidativer Atmosphäre, sprich an Luft, beobachtet [56]. Hierbei ist die Diffusion nicht von der Na-Diffusion in die Mo-Schicht limitiert, sondern von der geringen Affinität des Absorbers für Na und der Diffusion aus dem Glas. Des weiteren benötigt Na Austauschpartner um die Ladungsneutralität zu gewährleisten. Hierfür kommt H^+ aus dem Mo und Ga^{3+} aus dem Absorber in Frage. In^{3+} und Cu^+ werden von der Mo-Schicht geblockt [57].

Mathematisch wird die Diffusion mit Hilfe des ersten (2.18) und zweiten (2.19) Fick'schen Gesetz beschrieben.

$$J_{\text{Diffusion}} = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (2.18)$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (2.19)$$

Hierbei ist zu beachten, dass nicht nur neutrale Atome und Ionen diffundieren können, sondern auch Elektronen und Löcher. Zur Beschreibung des Teilchenstroms von Elektronen und Löchern wird das 1. Fick'sche Gesetz (2.18) mit der Ladung der Teilchen (bei Elektronen $-q$ und bei Löchern $+q$) multipliziert. Bei nicht entarteten Halbleitern hängt die Diffusionskonstante D von der Beweglichkeit μ der jeweiligen Ladungsträger ab (Gleichung (2.20)).

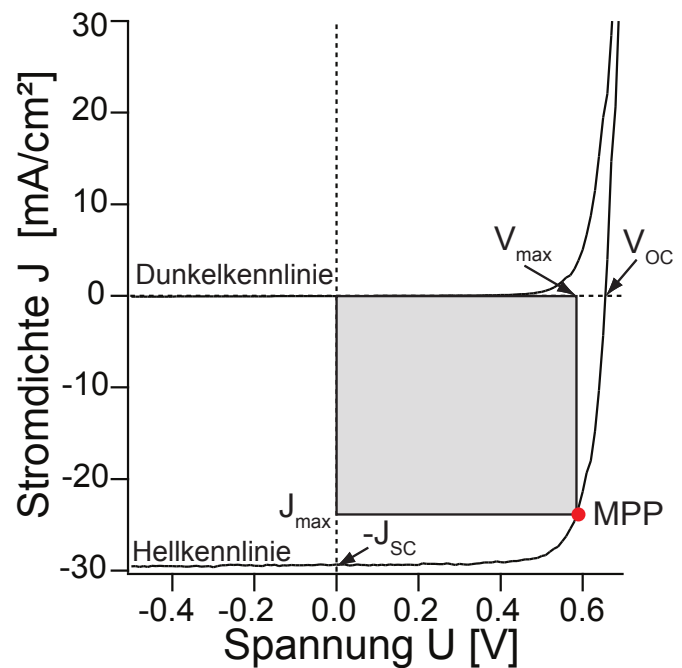
$$D = \frac{k_B T}{q} \mu \quad (2.20)$$

2.2 Solarzellen

Der funktionelle Teil einer Solarzelle ist ihr p-n Übergang. Dieser kann durch ein unterschiedlich dotiertes Material, wie bei Silizium-Solarzellen, realisiert werden. Alternativ kann ein Heterokontakt aus einem p-dotiertem und einem n-dotiertem Material verwendet werden. Wichtige Kennwerte einer Solarzelle sind die Effizienz (η), die offene Klemmenspannung (V_{OC}), der Kurzschlussstrom (I_{SC}) und der Füllfaktor (FF). Diese werden in Abbildung 2.4 anhand einer typischen JV-Kennlinie einer CIGS-Solarzelle dargestellt. Der MPP (eng.: maximum power point) gibt den Arbeitspunkt einer Solarzelle mit der maximalen Leistung an und ist durch J_{\max} und V_{\max} bestimmt.

Die Bandstruktur des Absorbers hat einen direkten Einfluß auf dessen Absorptionskoeffizienten. So ist CIGS ein direkter Halbleiter und benötigt zur Absorption eines Photons im Vergleich zu indirekten Halbleitern wie Silizium kein zusätzliches Phonon, da sich der Anfangszustand im Valenzband und der Endzustand im Leitungsband nicht in ihrem Impuls unterscheiden. Die Impulsänderung wird durch die Aufnahme oder Abgabe eines Phonons erreicht. Durch dieses zusätzliche Phonon verringert sich die Absorptionswahrscheinlichkeit von indirekten Halbleitern im Vergleich zu direkten Halbleitern. Dies hat zur Folge, dass das Absorbermaterial dicker sein muss um den gleichen Prozentsatz des einfallenden Lichtes zu absorbieren. Die erhöhte Dicke wiederum führt zu einer größeren Weglänge, die die Ladungsträger im Material zurücklegen müssen. Hierbei können die Ladungsträger an Fehlstellen im Gitter wie Verunreinigungen und Defekten festgehalten werden und rekombinieren. Daraus folgt, dass ein indirekter Halbleiter für Solarzellenanwendungen extrem rein sein muss.

Abbildung 2.4: Stromdichte Spannungs Kennlinien einer CIGS-Solarzelle im Dunkeln und unter Beleuchtung mit AM1.5 ($1000\text{W}/\text{m}^2$). Die Kennwerte V_{OC} , J_{SC} , J_{max} , V_{max} und MPP sind eingezeichnet.



Durch die unterschiedlich dotierten Materialien in einer CIGS-Solarzelle entsteht am p-n-Übergang eine Raumladungszone, die nach der Absorption von Licht und der Generierung von Ladungsträgern zu deren Trennung führt. Zur Nutzung der generierten Ladungsträger müssen diese zu den Kontakten transportiert werden. Während der Diffusion der Ladungsträger zu den Kontakten, können diese an Defekten (sogenannten Störstellen) eingefangen werden und rekombinieren. Die Energie, die bei der Rekombination von Ladungsträgern an Defekten frei wird, wird als Wärme abgegeben.

Der Vorteil der CIGS-Solarzelle im Vergleich zur Silizium-Solarzelle ist, trotz des höheren Wirkungsgrads der Silizium-Solarzelle von annähernd 25 % [58], die einfachere Herstellung der Dünnschichtzelle, durch welche Prozesskosten gespart werden können. Dies wird zum einen dadurch bewerkstelligt, dass CIGS ein direkter Halbleiter ist und typische Absorberdicken zwischen 2 und $3\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Außerdem weist CIGS eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen und Korngrenzen auf und wird bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden, ist also in der Herstellung längst nicht so energieintensiv wie die Silizium-Solarzelle.

Das schematische Banddiagramm einer CIGS-Solarzelle ist in Abbildung 2.5 gezeigt. An dieser Stelle wird auf die Darstellung des Rückkontaktes verzichtet. Das Fermi-Niveau im Inneren der CIGS-Schicht liegt hier nahe am Valenzbandmaximum und an der Grenzfläche zum CdS zeigt sich aufgrund einer Bandverbiegung eine Typinversion. Der Leitungsbandversatz zwischen CIGS-Schicht und CdS-Puffer weist einen kleinen positiven Wert (kleiner spike) auf.

Bei Beleuchtung der Solarzelle kommt es zur Erzeugung und Trennung von Ladungsträgern. Die erzeugten Ladungsträger werden nun zu den jeweiligen Kontakten transportiert. Elektronen werden im Leitungsband Richtung Frontkontakt transportiert und Löcher im Valenzband Richtung Rückkontakt. Wobei die Ladungsträger immer den energetisch niedrigsten Zustand

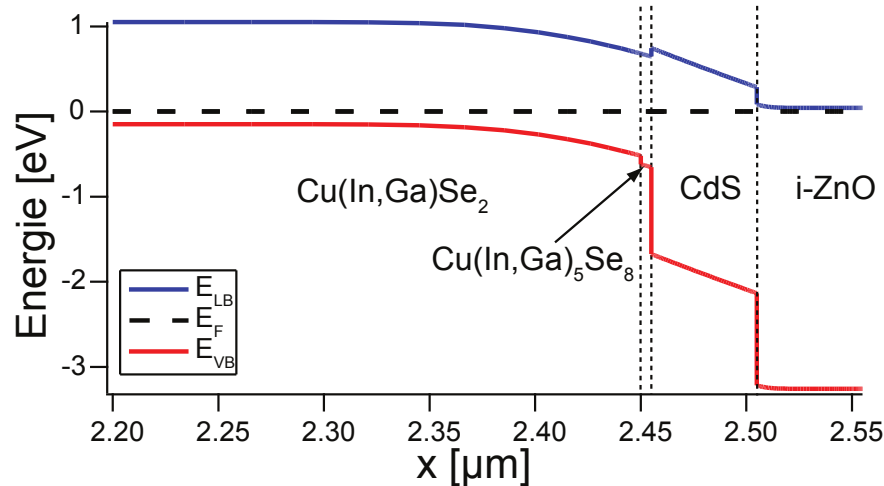


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus dem Banddiagramm einer CIGS-Solarzelle mit CdS-Puffer. x beschreibt den Abstand zum Molybdän Rückkontakt. Die Ausdehnung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ -Phase wurde nur aufgrund der verbesserten Darstellung auf 5 nm gewählt. Es ist davon auszugehen, dass diese kleiner 1 nm ist.

anstreben. Elektronen bewegen sich im Banddiagramm folglich immer freiwillig den „Berg runter“, während Löcher freiwillig den „Berg rauf“ laufen. Am Valenz- und Leitungsbandversatz kann es zur Behinderung des Ladungsträgertransports kommen.

Um einen maximalen Wirkungsgrad der Solarzelle zu erzielen müssen V_{OC} und I_{SC} maximal werden. Beide hängen von der Bandlücke des Absorbermaterials ab. Hierbei sinkt I_{SC} mit steigender Bandlücke (siehe Abbildung 2.6 links) und V_{OC} steigt mit steigender Bandlücke linear an [59]. Eine Superposition der beiden Verläufe ergibt das in Abbildung 2.6 (rechts) gezeigte Shockley-Queisser Limit [2]. Dieses gibt den theoretischen maximalen Wirkungsgrad einer Solarzelle in Abhängigkeit der Bandlücke des Absorbermaterials an.

2.2.1 CIGS-Dünnschichtsolarzellen

Der typische Aufbau einer CIGS-Solarzelle ist in der Substratkonfiguration. Das heißt ein Kalk-Natron Glassubstrat bildet den Boden der Zelle und dient somit der mechanischen Stabilisierung. Auf dieses wird mittels DC Sputtern eine Schicht aus metallischem Molybdän abgeschieden, die als Rückkontakt dient. Auf das Molybdän wird das Absorbermaterial mittels eines mehrstufigen Ko-Verdampfungsprozesses auf das sich bewegende Substrat deponiert [62]. Hierbei wird für die momentan effizientesten Zellen am Ende der Abscheidung ein Galliumgehalt von ca. 30 % eingestellt. Dies entspricht einer Bandlücke von ungefähr 1.2 eV, die sich nach Gleichung (2.21) mit $\text{Cu}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)\text{Se}_2$ berechnet [63]. Außerdem ist die CIGS-Schicht im Vergleich zu stoichiometrischen Schichten mit einem Defizit an Kupfer versehen. Die dadurch beobachteten verbesserten elektrischen Eigenschaften der Schicht werden mittels geringerer Grenzflächenrekombination erklärt [64]. Die verringerte Rekombination an der Grenzfläche kann auf

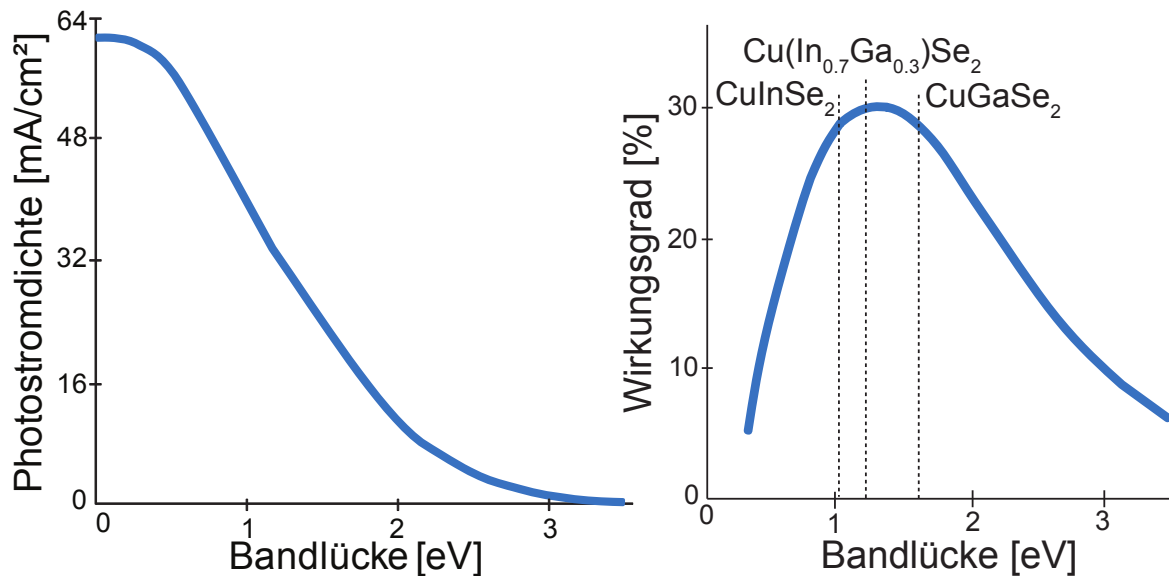


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Kurzschlussstroms I_{SC} von der Bandlücke E_g [60] (links). Das Shockley-Queisser Limit für eine Strahlungsleistung von 1000 W/m^2 (AM1.5) (rechts) [2] ergibt sich qualitativ als Superposition des Kurzschlussstroms und der Abhängigkeit der Leerlaufspannung, die mit zunehmender Bandlücke linear ansteigt [61]. Die Bandlücken von CuInSe_2 (1.04 eV), CuGaSe_2 (1.67 eV) und $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (1.2 eV) sind eingezeichnet.

ZnO:Al (0.5 μm)	ZnO:Al (0.5 μm)
i-ZnO (30 - 60 nm)	ZnMgO (60 - 80 nm)
CdS (40 - 60 nm)	ZnOS (20 - 30 nm)
$\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ (~1 nm)	$\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$ (~1 nm)
$\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (2 - 2.5 μm)	$\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ (2 - 2.5 μm)
Molybdän (0.5 μm)	Molybdän (0.5 μm)
Kalk-Natron-Glass (3mm)	Kalk-Natron-Glass (3mm)

Abbildung 2.7: Schematische Schichtreihenfolge einer CIGS-Solarzelle mit Standard CdS-Puffersystem (links) und mit alternativem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Puffersystem (rechts). Die ungefähren Schichtdicken der einzelnen Schichten sind in Klammern angegeben. In der rechten Zelle wird die CdS-Schicht durch eine ZnOS-Schicht ersetzt und die i-ZnO-Schicht durch eine ZnMgO-Schicht. Der restliche Aufbau ist identisch.

das Entstehen einer kupferarmen Oberflächenschicht der sogenannten OVC (engl.: ordered vacancy compound) oder auch ODC (eng.: ordered defect compound) zurück geführt werden. Die kupferarme Oberflächenschicht wird im weiteren Verlauf der Arbeit mit 158-Phase abgekürzt, da dies die Stöchiometrie der $\text{Cu(In,Ga)}_5\text{Se}_8$ Phase wieder gibt. Auf die CIGS-Schicht wird ein Puffer aufgebracht. Als Standardpuffer wird CBD-CdS verwendet (siehe Abbildung 2.7 links), alternativ wird hier CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ eingesetzt (siehe Abbildung 2.7 rechts).

$$E_{g,\text{CIGS}} = 1.010 + 0.626y - 0.167y(1 - y) \quad (2.21)$$

Auf die CBD Pufferschicht wird entweder eine Schicht intrinsisches ZnO oder eine $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Schicht [65] aufgesputtert. Darauf wird eine Aluminium-dotierte ZnO-Schicht aufgebracht, die als Frontkontakt dient. Zum besseren Stromtransport bei Laborzellen wird ein metallisches Netz aus Al und Ni als Stromkollektor auf das transparente leitfähige Oxid (engl: Transparent Conducting Oxide - TCO) aufgebracht. Das sogenannte „Grid“ schattet hierbei ca 7 % der Zelle ab (bei neueren Zellen sind es nur noch 3 %). Um die Langzeitstabilität der fertigen Zelle zu gewährleisten wird diese in Glas eingekapselt.

2.2.2 Materialien

In diesem Unterkapitel werden die in der CIGS-Solarzelle verwendeten Materialien, deren Herstellung und deren Eigenschaften, wie deren Bandlücke, besprochen. Hierbei wird näher auf das Absorbermaterial und die verschiedenen Puffer eingegangen. Des Weiteren wird der Einfluss des Natriums aus dem Glassubstrat beleuchtet.

Die CIGS-Solarzelle besitzt den in Abbildung 1.1 gezeigten Aufbau. Die Schichtabfolge ist hierbei Glassubstrat - Molybdän - CIGS - Puffersystem - Frontkontakt. Nachfolgend werden die einzelnen Schichten und die darin verwendeten Materialien besprochen.

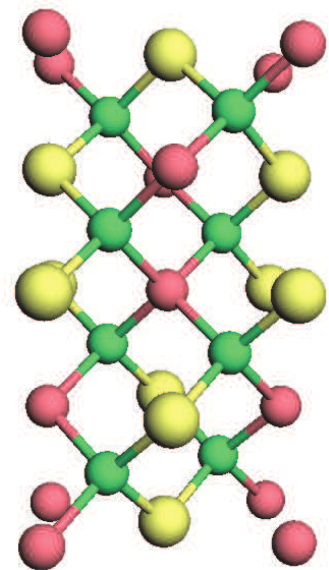
CIGS-Absorber

Der CIGS-Absorber besteht aus einer Mischung von CuInSe_2 und CuGaSe_2 . Als Basis der Elementarzelle dient die tetragonale Chalkopyrit-Struktur des CuInSe_2 [66]. Die Elementarzelle des CuInSe_2 kann als eine Übereinanderstapelung von zwei Zinkblendestrukturen, in der jede zweite Tetraederlücke von Selenatomen besetzt ist, betrachtet werden. Das Indium wird hierbei sukzessive mit Gallium ersetzt. Dies erhöht die Bandlücke von 1.04 eV für CuInSe_2 auf 1.68 eV für CuGaSe_2 [67], wobei das Valenzbandmaximum konstant bleibt und das Leitungsbandminimum mit steigendem Galliumgehalt zu höheren Werten verschoben wird [68, 69]. Bei einem Galliumgehalt von ca. 30 % werden Solarzellen mit dem derzeit höchsten Wirkungsgrad gefun-

den. Die Diffusionsspannung sättigt bei steigendem Galliumgehalt, was in einer Sättigung der offenen Klemmenspannung bei einer Bandlücke von 1.3 eV zu sehen ist [59, 70]. Eine mögliche Erklärung der Sättigung ist, dass das Fermi-Niveau im CIGS aufgrund der Selbstkompensation durch die intrinsisch gebildeten Kupferleerstellen nicht beliebig nahe an das Leitungsbandminimum verschoben werden kann [71].

Das c/a Verhältnis steigt mit steigendem Galliumgehalt. Bei einer Zusammensetzung von $x=0.23$ besitzt das c/a Verhältnis einen Wert von 2. Hier treten besonders geringe Spannungen im Material während des Wachstumsprozesses auf, da sich die Elementarzellen auch längs auf zwei aufrecht stehende Elementarzellen legen können [72]. Die Elementarzelle von CuInSe_2 ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

Abbildung 2.8: Elementarzelle von CuInSe_2 in der tetragonalen Chalkopyrit-Struktur, bestehend aus zwei aufeinandergestapelten kubisch flächenzentrierte Einheitszellen, bei der jede zweite Tetraederlücke mit Selenatomen (grün) besetzt ist. Die Kupferatome sind rot und die Indiumatome gelb eingezeichnet. Durch sukzessives Ersetzen von Indium mit Gallium kann der gesamte Zusammensetzungsbereich von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ erhalten werden.



Das Valenzband von CuInSe_2 besteht aus $\text{Se}4p$ - und $\text{Cu}3d$ -Zuständen. Die sogenannte „p-d repulsion“ [73], eine Wechselwirkung der beiden Zustände, führt zu einer energetisch erhöhten Position des Valenzbandmaximums im Vergleich zur Lage des Valenzbandes im ZnSe . Eine verringerte Kupferkonzentration führt folglich zu einer tieferen Lage des Valenzbandmaximums, da die Wechselwirkung der beiden Zustände miteinander schwächer wird. Der Unterschied im Valenzbandmaximum zwischen der stöchiometrischen 112-Phase und der Kupfer-armen 158-Phase wurde zu 0.34 eV berechnet [51]. An CIGS/ CdS -Grenzflächen von 112 und 158 CIGS wird dagegen kein Unterschied im Valenzbandmaximum festgestellt [55].

Solarzellen mit kupfer-reichen Grenzflächen weisen im Vergleich zu solchen mit Kupfer-armen Grenzflächen eine erhöhte Rekombinationsrate an der Grenzfläche auf [74, 75]. Kupfer-armes CIGS ist aufgrund der intrinsisch Kupferleerstellen p-dotiert.

Unabhängig vom Ausgangszustand der Grenzfläche (Kupfer arm oder reich) entsteht nach der Deposition von CdS die gleiche Grenzflächenschicht. Dieses Verhalten ist mit der Diffusion von Kupfer aus dem Volumen an die Grenzfläche (Kupfer arme Ausgangssituation) und der Diffusion von der Grenzfläche ins Volumen (Kupfer reiche Ausgangssituation) erklärbar [76, 77]. Des

weiteren sind Grenzflächen von Indium-reichem CIGS eher Kupfer-arm und Grenzflächen von Gallium reichem CIGS eher Kupfer-reich [55]. Diese Beobachtungen werden durch die Diffusion von Kupfer erklärt. Hierbei wird bei der Anhebung des Fermi-Niveaus, durch die Grenzflächenbildung, über den Umladungspunkt von Cu/Cu^+ ein interstitielles Kupferatom Cu_i^0 und eine positiv geladene Kupferleerstelle V_{Cu}^+ gebildet. Sowohl das interstitielle Kupferatom als auch die positiv geladene Kupferleerstelle sind frei beweglich und können nun im Material diffundieren [55, 78].

CBD-CdS

CIGS-Solarzellen mit einer 50 nm Pufferschicht aus CBD-CdS weisen den aktuell höchsten Wirkungsgrad von 20.3 % auf [1]. Dies ist auf die verschiedenen Eigenschaften des Puffers und auch dessen Abscheidemethode zurück zu führen. Die chemische Badabscheidung führt zu einer sauberen CIGS-Oberfläche, da natürliche Oxide durch präferiertes Ätzen entfernt werden [79]. Das chemische Bad besteht hierbei aus Ammoniumhydroxid (NH_4OH), einem Cadmiumsalz wie CdSO_4 und Thioharnstoff (NH_2CSNH_2) [79]. Weiterhin passiviert CBD-CdS die Se Fehlstellen an Korngrenzen, was die effektive Dotierung des Absorbers erhöht, Rekombinationszentren eliminiert und den Transport zwischen den Körnern verbessert [80]. Des Weiteren besitzt die Grenzfläche CdS/ZnO gute Grenzflächeneigenschaften für die Anwendung in Solarzellen [81].

Alternative Puffermaterialien

Aufgrund der Toxizität von Cadmium und der relativ geringen Bandlücke von CdS gibt es Bestrebungen den Standardpuffer CBD-CdS durch alternative Materialien zu ersetzen. Hierbei werden vor allem In_2S_3 , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ mittels unterschiedlichster Dünnschichtdepositions- methoden untersucht [82]. Die aufgelisteten alternativen Puffer benötigen alle, wie das CdS, eine Fensterschicht aus i-ZnO oder diese wird durch $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ersetzt. Zellen mit $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ Puffer können auch ganz ohne diese i-ZnO bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Schicht hergestellt werden [83]. An dieser Stelle wird nur auf $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ weiter eingegangen, da dieses Puffermaterial für diese Arbeit relevant ist.

Die chemische Badabscheidung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ funktioniert analog zur chemischen Badabscheidung von CdS nur wird die Cadmiumquelle in Form von CdSO_4 durch ZnSO_4 ersetzt. Die genauen Präparationsbedingungen werden in der Literatur beschrieben [84]. Anders als beim CBD-CdS, bei dem die im Bad gebildeten $\text{Cd}_x(\text{OH})_y$ Spezies an der Oberfläche des Substrates gebunden werden und sich dann in CdS umwandeln, entsteht beim CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ neben einer Hydroxidspezies des Zinks auch ZnO, welches nicht weiter zu ZnS reagiert [85]. Die Umwandlung des Hydroxids in Sulfid ist bei hohen pH-Werten für Zn viel unwahrscheinlicher als für CdS,

da die Unterschiede in den Löslichkeitsprodukten viel geringer sind: $pK_{\text{ZnS}} = 25$, $pK_{\text{ZnO/Zn(OH)}_2} = 16$, $pK_{\text{CdS}} = 28$ und $pK_{\text{Cd(OH)}_2} = 14$ [86].

Folglich liegt im CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ ein Gemisch aus ZnS, ZnO und Zn(OH)_2 vor. Bei Vernachlässigung des Hydroxidgehaltes kann die Bandlücke des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ als Funktion der Zusammensetzung über Gleichung (2.22) mit einem „bowing parameter“ b von 3 eV bestimmt werden [87, 88]. Die Bandlücke von ZnS beträgt 3.6 eV [89], die von ZnO 3.2 eV [90, 91].

$$E_{g,\text{ZnOS}} = E_{g,\text{ZnS}}x + E_{g,\text{ZnO}} - b(1-x)x \quad (2.22)$$

Bei der Verwendung von alternativen Puffern werden verstärkt lichtinduzierte Metastabilitäten beobachtet. Hierbei ändern sich die Eigenschaften der Solarzelle mit zunehmender Beleuchtungsdauer. Wobei sich vor allem die Leerlaufspannung und der Füllfaktor verbessern. Bei ALD- Zn(O,S) Puffern [92] und RF- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffern [93] wird kein Light Soaking (siehe Abschnitt 2.2.4) beobachtet.

i-ZnO und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

Undotiertes oder auch intrinsisches Zinkoxid (i-ZnO) bildet den zweiten Teil des CBD-CdS Puffersystems. Beim CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffersystem wird $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mit 25 % Magnesium eingesetzt [65]. Beide Pufferschichtverbände weisen eine gesamte Dicke von je 100 nm auf. ΔE_{VB} zwischen CdS und ZnO ist abhängig von den Depositionsbedingungen des ZnO und liegt zwischen 1.2 eV [94, 95] und 1.6 eV [95] je nach Präparationsbedingung. Die Rolle der i-ZnO-Schicht ist noch weitgehend unklar, es wird aber davon ausgegangen, dass durch die Einführung eines lokalen Serienwiderstandes in Form der i-ZnO Schicht Bereiche lokal erhöhter Rekombination isoliert werden, die V_{OC} limitieren würden [96]. Außerdem wird vermutet, dass das i-ZnO als Diffusionsbarriere für das Al im ZnO:Al wirken könnte [97]. Des weiteren kann bei erhöhten Temperaturen ab 450°C Interdiffusion von Zn in CuInSe_2 und Interdiffusion von In in ZnO auftreten. Das Indium führt zu einer zusätzlichen n-Dotierung des ZnO. Zn im CuInSe_2 führt zu einem Zn_{Cu} Donatorlevel 150 meV unterhalb des Leitungsbandminimums [98]. Bei ALD-ZnO auf CIGS wurde keine Interdiffusion von Zn beobachtet [99].

Für $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ steigt mit zunehmendem Magnesiumgehalt der Wert der Bandlücke an [100]. Hierbei bleibt die Position des Valenzbandmaximum für kleine Magnesiumgehalte konstant und die Vergrößerung der Bandlücke erhöht die Position des Leitungsbandminimums [101, 102]. Die Bandlücke von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mit 25 % Magnesium beträgt 3.75 eV [100]. Die Grenzfläche zeigt eine Interdiffusion von Zink, welches im CIGS als n-Dotierung wirkt [103]. ΔE_{VB} zwischen ZnO und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ beträgt 0 eV und wurde über Transitivität von Ergebnissen an den Grenzflächen von CdS/ZnO ($\Delta E_{\text{VB}} = 1.2$ eV) und von CdS/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($\Delta E_{\text{VB}} = 1.2$ eV) abgeleitet

[102].

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ wird auch als Pufferschicht verwendet, indem es direkt auf das Absorbermaterial aufgebracht wird [104]. Der dominierende Rekombinationsmechanismus in CIGS/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ist bei niedrigem Magnesiumgehalt und einem damit verbundenen negativen ΔE_{LB} die Grenzflächenrekombination. Zellen mit hohem Magnesiumgehalt zeigen tunnel-unterstützte Rekombination in der Raumladungszone. Im Bereich dazwischen ist kein dominierender Rekombinationsmechanismus aus zu machen [105].

Weitere TCOs und deren Eigenschaften können [106] entnommen werden.

Einfluss von Natrium

Durch die Verwendung von Kalk-Natron-Glas diffundiert Natrium in den CIGS-Absorber [107]. Dies führt durch eine Erhöhung der offenen Klemmenspannung zu einer starken Erhöhung des Wirkungsgrades [108]. Hierbei ist der Einfluss des Natrium vielfältig: Natrium reduziert die Menge an natürlich gebildetem Selenoxid (SeO_2), induziert eine Bandverbiegung und reduziert den Oberflächendipol [109]. Natrium erhöht die Korngröße [110], sättigt die intrinsischen Selenleerstellen V_{Se} ab [111] und kann durch Abgabe eines Elektrons die Cu-Se Bindung spalten. Dadurch entsteht Na_2Se_x [112] und Cu^+ , welches von der Grenzfläche weg ins Innere des Absorbers diffundiert [113]. Natrium wurde fast ausschließlich an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer gefunden [114], wobei die maximale Natriumkonzentration begrenzt ist [115] und durch Abspülen mit Wasser entfernt werden kann [116].

2.2.3 Grenzfläche CIGS/Puffer

Zur Charakterisierung der Absorber /Puffer Grenzfläche wird der Valenzbandversatz ΔE_{VB} herangezogen. Verschiedene experimentelle Werte sind in Tabelle 2.1 für CdS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer in Abhängigkeit des Depositionsverfahrens angegeben.

Hierbei steht CBD für „chemical bath deposition“, PVD für „physical vapor deposition“, ALD für „atomic layer deposition“, RF für „Radio Frequency (Sputtern)“ und DFT für „density functional theory“. DFT stellt keine Depositionsmethode sondern eine theoretische Berechnungsmethode dar. Zusätzlich wird zwischen stöchiometrischem CIGS und kupferarmen CIGS (abgekürzt mit 158) unterschieden. Weitere Bandanpassungsdaten zwischen einem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ Absorber und gesputtertem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ sind in Quelle [132] gegeben.

Tabelle 2.1: Valenzbandversatz ΔE_{VB} zwischen CIGS und verschiedenen Puffermaterialien, welche über unterschiedliche Depositionsmethoden hergestellt wurden und theoretische Berechnungen (CBD = chemical bath deposition; PVD = physical vapor deposition; ALD = atomic layer deposition; RF= radio frequency (sputtern); DFT = density function theory). ¹⁵⁸ zeigt Werte an, die sich auf die 158 Defektphase des CIGS beziehen.

Puffer	ΔE_{VB} [eV]	Quelle	Puffer	ΔE_{VB} [eV]	Quelle
CBD-CdS	0.80	[117]	DFT-ZnS	1.23	[69]
CBD-CdS ¹⁵⁸	0.90	[118]	DFT-ZnS ¹⁵⁸	0.81	[69]
CBD-CdS	0.40	[118]	DFT-ZnO	2.30	[119]
CBD-CdS	0.80	[120]	DFT-ZnO _{0.89} S _{0.11}	2.05	[119]
CBD-CdS	1.06	[121]	DFT-ZnO _{0.81} S _{0.19}	1.89	[119]
CBD-CdS	0.96	[122]	DFT-ZnO _{0.72} S _{0.28}	1.75	[119]
PVD-CdS	0.96	[122]	DFT-ZnO _{0.50} S _{0.50}	1.48	[119]
PVD-CdS	0.86	[123]	DFT-ZnO _{0.75} S _{0.25}	1.40	[119]
PVD-CdS	0.80	[124]	DFT-ZnS	1.40	[119]
PVD-CdS ¹⁵⁸	0.80	[125]	ALD-ZnO	2.26	[126]
PVD-CdS	0.90	[127]	ALD-ZnO _{0.70} S _{0.30}	1.65	[126]
DFT-CdS	1.07	[128]	ALD-ZnO _{0.30} S _{0.70}	1.25	[126]
DFT-CdS	1.05	[69]	ALD-ZnS	1.19	[126]
DFT-CdS ¹⁵⁸	0.63	[69]	PVD-ZnS	0.90	[127]
PVD-CdS	0.79	[129]	PVD-ZnS	0.62	[123]
PVD-CdS	0.88	[130]	PVD-ZnS	0.80	[131]
			CBD-ZnS	1.40	[131]

2.2.4 Metastabilitäten

Die Metastabilitäten der CIGS-Solarzellen äußern sich in der Veränderung der Strom-Spannungs (IV)-Kennlinie. Dies ist für das Phänomen des Light Soakings (LS), sprich Beleuchtung der Zelle mit einer Lichtleistung von 1000 W/m^2 (AM1.5), in Abbildung 2.9 gezeigt. Durch das Light Soaking erhöhen sich die Leerlaufspannung, der Kurzschlussstrom und der Füllfaktor, was in einem verbesserten Wirkungsgrad der mit Light Soaking behandelten Zelle im Vergleich zur unbehandelten Zelle resultiert. Durch Beleuchtung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen und Anlegen einer Spannung an die Zellen treten zusätzliche Änderungen in der Strom-Spannungs-Kennlinie auf [133]. Admittanzmessungen zeigen dabei einen reversiblen Anstieg der gemessenen Kapazität nach Light Soaking [134] sowie einen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone bei Kapazitäts-Spannungs (CV) Messungen [135]. Persistent Photoconductivity (PPC), eine teilweise irreversible Erhöhung der Leitfähigkeit im CIGS durch Beleuchtung, wird in reinem CIGS beobachtet [136, 137], welches zu der Annahme führt, dass diese Metastabilität eine intrinsische Eigenschaft des polykristallinen CIGS-Absorbers ist. Ein weiterer metastabiler Effekt ist der sogenannte red kink, welcher bei IV-Messungen mit rotem Licht auftritt. Er stellt sich als ein „Hügel“ in der IV-Kurve dar und besitzt metastabile Eigenschaften [138]. Solarzellen mit alternativen Puffermaterialien zu CdS weisen größere metastabile Änderungen durch Light Soaking auf als Solarzellen mit CdS Puffer.

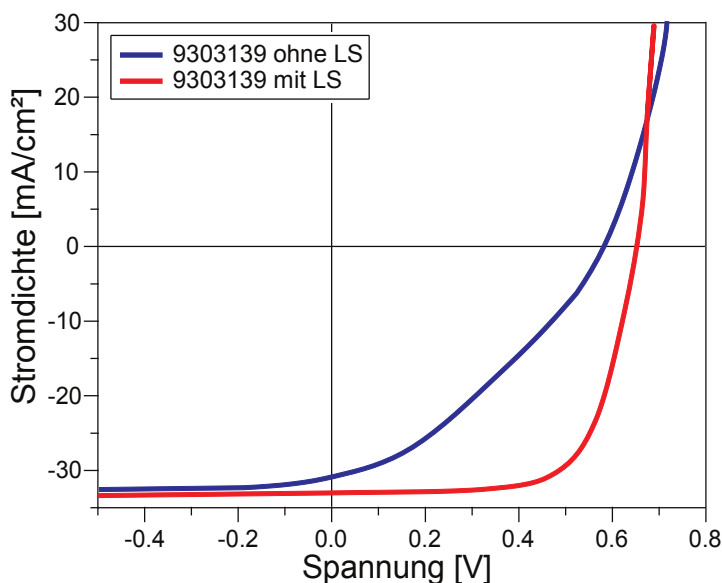


Abbildung 2.9: IV-Kennlinien einer CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Solarzelle (9303139) ohne (blau) und mit (rot) 30 min Light Soaking (Beleuchtung mit einer Lichtleistung von 1000 W/m^2 (AM1.5) bei Raumtemperatur) [93]. Sowohl V_{OC} , I_{SC} als auch der Füllfaktor steigen nach dem Beleuchten der Zelle deutlich an und steigern somit die Effizienz der Zelle.

Die metastabilen Effekte können in drei Gruppen entsprechend ihrer Ursache in Red Light Soaking, Blue Light Soaking und Reverse Bias eingeteilt werden [139]:

- Red Light Soaking

Rotes Licht, welches ausschließlich in der CIGS-Schicht absorbiert wird, führt zu einem Anstieg der Grenzflächenkapazität des pn-Kontaktes [140]. Dieser Anstieg wird einer metastabi-

len Zunahme der Ladungsträgerkonzentration durch Elektroneninjektion in der CIGS-Schicht und einer damit verbundenen Verringerung der Weite der Raumladungszone zugesprochen. Die Weite der Raumladungszone verhält sich invers zur Grenzflächenkapazität, wodurch die Grenzflächenkapazität ansteigt. Dieser Effekt kann außerdem zu einem Anstieg der Leerlaufspannung führen, da die Rekombination in der Raumladungszone verringert wird [139]. Der Red Light Soaking-Effekt verbessert die Eigenschaften der Solarzelle mit zunehmender Beleuchtungsdauer.

- Blue Light Soaking

Das blaue Licht wird hauptsächlich in den Pufferschichten absorbiert und verringert im Gegensatz zum Red Light Soaking die Grenzflächenkapazität [139]. Nach dem „surface defect layer model“ [29] von Niemegeers et al. wird im Bereich der Oberfläche des CIGS-Absorbers eine große Konzentration an negativen Defekten erwartet. Durch die Absorption des blauen Lichtes werden Löcher in das Material injiziert, welche die negativen Defekte neutralisieren und so zu einer verringerten Kapazität führen. Bei Beleuchtung mit weißem Licht überwiegt der Effekt des Red Light Soaking.

- Reverse Bias

Reverse Bias führt zu einem Anstieg der Grenzflächenkapazität [135] und einer Abnahme des Füllfaktors [138]. Außerdem zeigen CV Messungen einen inhomogenen Anstieg der Ladungsträgerdichte [141].

Im Folgenden werden verschiedene Modelle vorgestellt, welche die beobachteten Metastabilitäten erklären sollen:

- DX Zentrum

Der Anstieg der Ladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone und die PPC, welche beim Beleuchten und beim Anlegen einer Vorwärtsspannung beobachtet werden, werden mit der Anwesenheit von Defekten mit starken Elektron-Phonon Wechselwirkungen erklärt. Diese werden durch den Einfang von Elektronen von flachen zu tiefen Störstellen (siehe Abbildung 2.10) verursacht. Hierbei wird der Grad der Kompensation verringert und die Akzeptorenkonzentration erhöht [134, 142]. Der Relaxationseffekt des Defektes folgt dem Modell, das für DX Zentren in AlGaAs aufgestellt wurde [143]. Der Anstieg der Leerlaufspannung wird hier mit einer Verringerung der Weite der Raumladungszone erklärt. Die kleinere Raumladungszone verringert die Fläche in welcher Shockley-Read-Hall Rekombination dominiert. DFT-Berechnungen haben Indium auf Kupferplätzen (In_{Cu}) identifiziert, welche sich wie DX Zentren verhalten und einen Übergang von flachen zu tiefen Störstellen nach dem Einfang von Ladungsträgern zeigen [144].

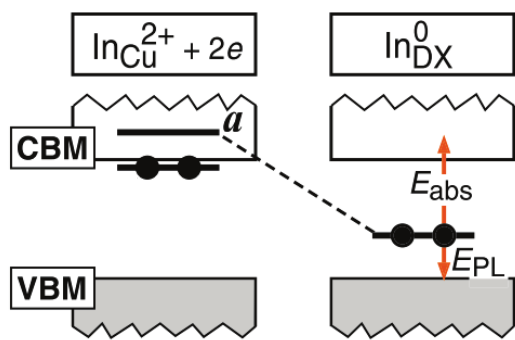


Abbildung 2.10: Schematisches Energiediagramm des Defektniveaus für den In_{Cu} Donator in CuInSe_2 . Links ist der Fall abgebildet in dem sich der Defekt im Dunklen befindet. Dort bildet er einen Defekt-komplex mit V_{Cu} und ist so elektrisch neutral. Durch das Einfangen eines photogenerierten Elektrons tritt die Umwandlung in ein DX Zentrum ein, die auf der rechten Seite abgebildet ist. Das gebildete DX Zentrum kann das Fermi-Niveau durch eine Änderung der Atomanordnung pinnen ohne einen neuen Defekt zu bilden [144].

- Cu Migration

Kupferionen in CIGS sind bei Raumtemperatur mobil und besitzen eine Diffusionskonstante zwischen 10^{-13} und $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [145]. Beim Anlegen einer Spannung in Rückwärtsrichtung (Reverse Bias) driften positiv geladene Kupferionen (Cu_i^+) von der Grenzfläche zwischen CIGS und der Pufferschicht weg [146] (siehe Abbildung 2.11) und führen zu einer erhöhten Raumladungszonenweite.

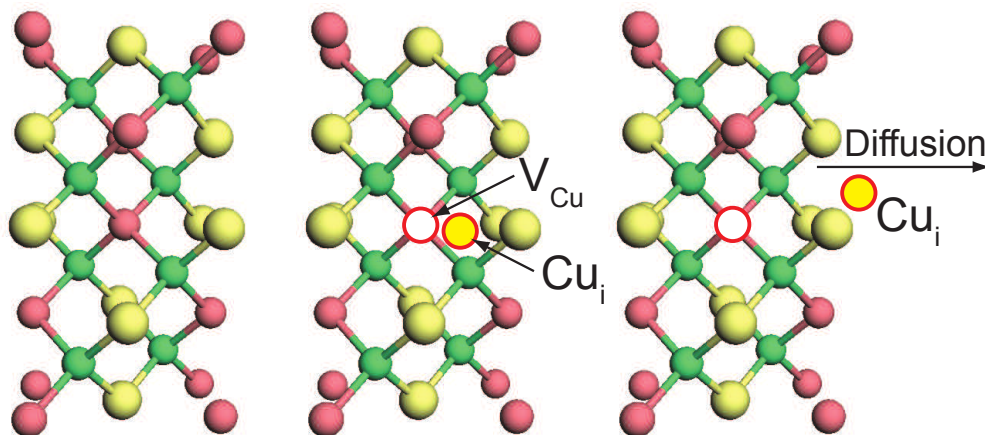


Abbildung 2.11: Diffusionsmechanismus von CuInSe_2 über die Bildung einer Kupfer-leerstelle V_{Cu} bei angelegter Rückwärtsspannung. Die Ausgangssituation ist links dar-gestellt. Hier liegt das Fermi-Niveau unter dem Defektniveau. Durch Anlegen einer Spannung in Rückwärtsrichtung (Mitte) wird das Fermi-Niveau über das Defektniveau geschoben und es bildet sich eine Kupferleerstelle und ein interstitielles Kupfer. Das in-terstitielle Kupferatom diffundiert von der Grenzfläche weg ins Volumen des CuInSe_2 [24, 147].

- CdS Photodotierung

Der red kink in den IV-Kurven wird mit einem spike im Leitungsband und einer geringen Dotierung in der CdS Pufferschicht erklärt. Dies führt zu einer Barriere für den Photostrom [148, 149]. Beleuchtung mit blauem Licht führt zu einem Einfangen von Löchern in tiefen Ak-zeptordefekten (siehe Abbildung 2.12). Diese besitzen asymmetrische Einfangquerschnitte für

Elektronen und Löcher. Dadurch schiebt das Fermi-Niveau näher ans Leitungsband und erhöht die Bandverbiegung im CIGS. Der effektive Leitungsbandversatz, welcher eine Barriere für Photogenerierte Elektronen darstellt wird reduziert und die Ausdehnung des „Hügels“ in der IV-Kurve unter Vorwärtsspannung wird reduziert.

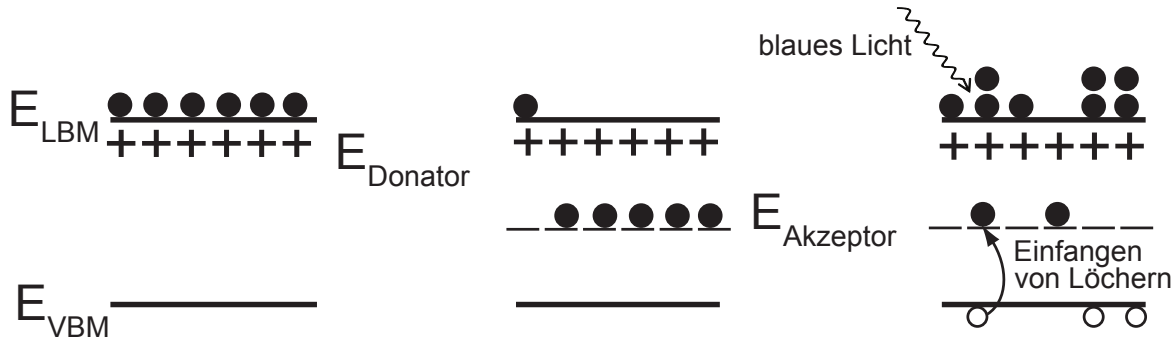


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Mechanismus im Photodotierungs-Modell: Das n-CdS in der Abbildung links ist die Ausgangssituation und besitzt keine tiefen Defektzustände (Akzeptoren). Durch hinzufügen von tiefen Fallen (Mitte) werden die Elektronen in den Defektzuständen eingefangen und die Konzentration der freien Elektronen sinkt deutlich. Im rechten Bild wird die Zelle mit blauem Licht beleuchtet. Hierdurch steigt zum einen die Löcherkonzentration und zum anderen die Einfangrate für Löcher im Defektzustand. Die Folge daraus ist eine höhere Konzentration an freien Ladungsträgern im Leitungsband [148].

- p^+ -Schicht

Das in Admittanzmessungen beobachtete spezifische Signal (N1) [150–153] wird einem Donator an der CIGS/CdS Grenzfläche zugesprochen. Ein Pinnen des Fermi-Niveaus an dieser Grenzfläche wird als Grund dafür angesehen, dass das N1-Signal beim Anlegen einer Spannung seine Emissionsenergie nicht ändert [152].

Alternativ kann eine hoch p-dotierte Region (p^+) im CIGS-Absorber nahe der Grenzfläche zum CdS, wegen der assoziierten Bandverbiegung, als Barriere für den Photostrom wirken [29, 138]. Während der Beleuchtung mit blauem Licht werden die im CdS erzeugten Löcher in der p^+ -Schicht gefangen und dabei reduzieren diese die Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone, die Bandverbiegung und somit die Barriere für den Photostrom. Bei Reverse Bias Bedingungen wird die p^+ -Schicht vergrößert. Dies führt zu einer Erhöhung der Barriere und einer Reduktion des Füllfaktors.

- Amphotere Defekte

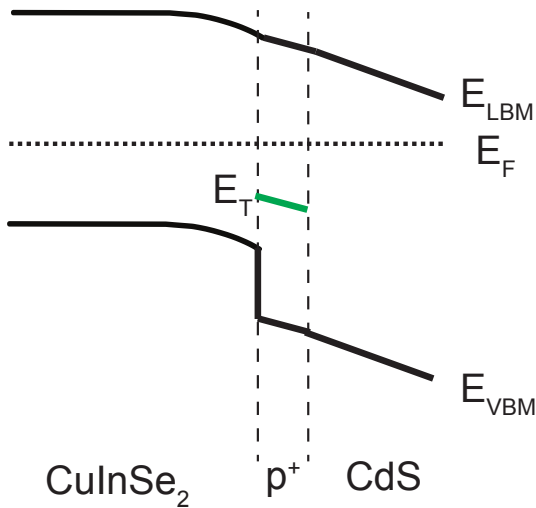


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Mechanismus mit p^+ -Schicht [154]: In der p^+ -Schicht befindet sich ein Defektniveau, das an der Grenzfläche besetzt ist. Bei Absorption von blauem Licht im CdS entstehen dort Löcher, die an der Grenzfläche zum CIGS in den Defektzuständen E_T eingefangen werden. Hierdurch wird die Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone reduziert und die Bandverbiegung verringert sich. Also Folge davon sind weniger Defektzustände besetzt und die Barriere für den Photostrom reduziert sich.

Lany und Zunger [155] haben ein Modell basierend auf DFT Berechnungen von Defektkomplexen in CuInSe_2 und CuGaSe_2 aufgestellt, das sowohl Red Light Soaking, Blue Light Soaking und Reverse Bias Effekte erklärt. Abhängig von der Anwesenheit von Elektronen oder Löchern und der Position des Fermi-Niveaus tritt der Defektkomplex ($V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$) als Donator, oder als flacher oder tiefer Akzeptor auf (siehe Abbildung 2.14). Dies führt zu einer hohen p-Dotierung im CIGS-Absorber nahe der Grenzfläche zum Puffer (Vergleiche p^+ -Schicht), welche ihre Ausdehnung und Ladungsträgerdichte mit dem Einfangen von Löchern bei Beleuchtung mit blauem Licht oder dem Anlegen einer negativen Spannung (RB) ändert. Das Einfangen von Elektronen im Volumen des CIGS-Absorbers, welches durch LS von rotem und weißem Licht sowie Rückwärtsspannung induziert wird, führt zu einer Donator-zu-Akzeptor Umwandlung. Hierbei wird die Dotierkonzentration erhöht und somit die Kapazität der Solarzelle.

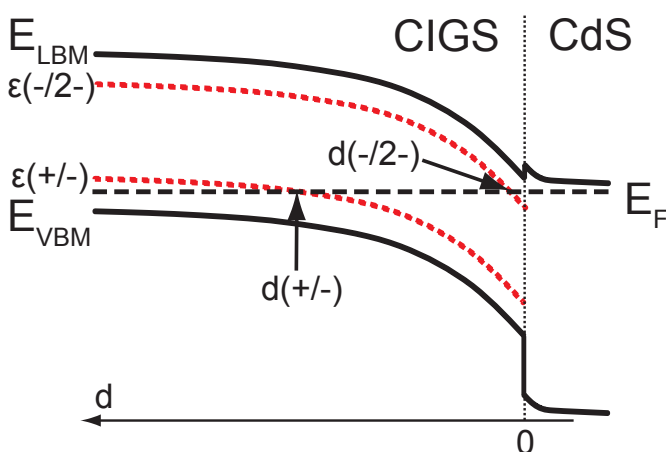


Abbildung 2.14: Schematisches Banddiagramm einer CIGS/CdS Solarzelle. Von der Grenzfläche CIGS/CdS beginnend ist der Defektkomplex $V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$ bis $d=d(-/2-)$ im Zustand (2-). Sobald das Fermi-Niveau den Punkt $d(-/2-)$ schneidet hat der Defektkomplex den Ladungszustand (-) und ist ein Akzeptor. Ab dem Schnittpunkt $d(+/-)$ des Fermi-Niveaus mit $\epsilon(+/-)$ ist der Defektkomplex bei niedrigen Temperaturen meist im Ladungszustand (+) und ist ein Donator. Der Defektkomplex kann bei höheren Temperaturen aber auch teilweise im Ladungszustand (-) vorliegen [155].

Folglich können in diesem Modell alle weiter oben erwähnten metastabilen Effekte mit dem ($V_{\text{Se}}-V_{\text{Cu}}$)-Defektkomplex erklärt werden.

Generell kann aber aufgrund von unvollständigen experimentellen Beweisen in der Literatur keines der genannten Modelle bestätigt oder verworfen werden. Dies liegt vor allem an der Ver-



wendung von unterschiedlichen Proben mit verschiedenen Vorbehandlungen und der Variation der experimentellen Bedingungen.

3 Experimentelle Methodik

3.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

3.1.1 Grundlagen

Der grundlegende Prozess für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist der äußere photoelektrische Effekt [156]. Dieser ist in Abbildung 3.1 (links) dargestellt. Die einfallende Röntgenstrahlung regt ein Elektron, das sogenannte Photoelektron, aus einer der äußeren Schalen des Atoms an. Zusätzlich zu den Photoelektronen können auch Auger Elektronen emittiert werden. Der Emission eines Auger Elektrons geht die Emission eines Photoelektrons voraus. Das Photoelektron lässt einen unbesetzten Zustand zurück, in den ein zweites Elektron aus einem höheren Niveau herab fällt. Das zweite Elektron gibt die dabei frei werdenden Energie an ein drittes Elektron ab und dieses wird ins Vakuum emittiert (siehe Abbildung 3.1 (rechts)). Die kinetische Energie des Auger Elektrons ist, im Gegensatz zur kinetischen Energie der Photoelektronen, unabhängig von der Anregungsenergie und hängt nur von den beteiligten elektronischen Zuständen ab. Die Nomenklatur dieses Auger Elektrons erfolgt über die Schalen, aus denen die drei Elektronen stammen. Die Schale besitzen die Reihenfolge K,L,M,N,... und entsprechen den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Die Unterschalen werden mit Zahlen bezeichnet, so entspricht L_2 $2p_{1/2}$ und L_3 $2p_{3/2}$. Bei den Photoemissionslinien besitzt die Nomenklatur folgendes Schema: Xn_l_j . Hierbei ist X der Elementname, n die Hauptquantenzahl, l die Drehimpulsquantenzahl und j der Gesamt-Bahndrehimpuls. Bei der XPS-Messung wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und es werden die durch den photoelektrischen Effekt entstehenden und die Probe verlassenden Elektronen detektiert. Bei den elastisch gestreuten Photoelektronen gilt die Energieerhaltung, d.h. die Anregungsenergie $h\nu$ entspricht der Summe aus der Bindungsenergie E_{bin} , der kinetischen Energie E_{kin} und der Austrittsarbeit der Probe Φ_{Probe} (3.1).

$$h\nu = E_{\text{bin}} + E_{\text{kin}} + \Phi_{\text{Probe}} \quad (3.1)$$

Beim Eintritt in den Detektor muss das Photoelektron die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Probe und Spektrometer $\Delta\Phi = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Spek}}$ überwinden (3.2).

$$h\nu = E_{\text{bin}} + E_{\text{kin}} + \Phi_{\text{Probe}} - (\Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{Spek}}) \quad (3.2)$$

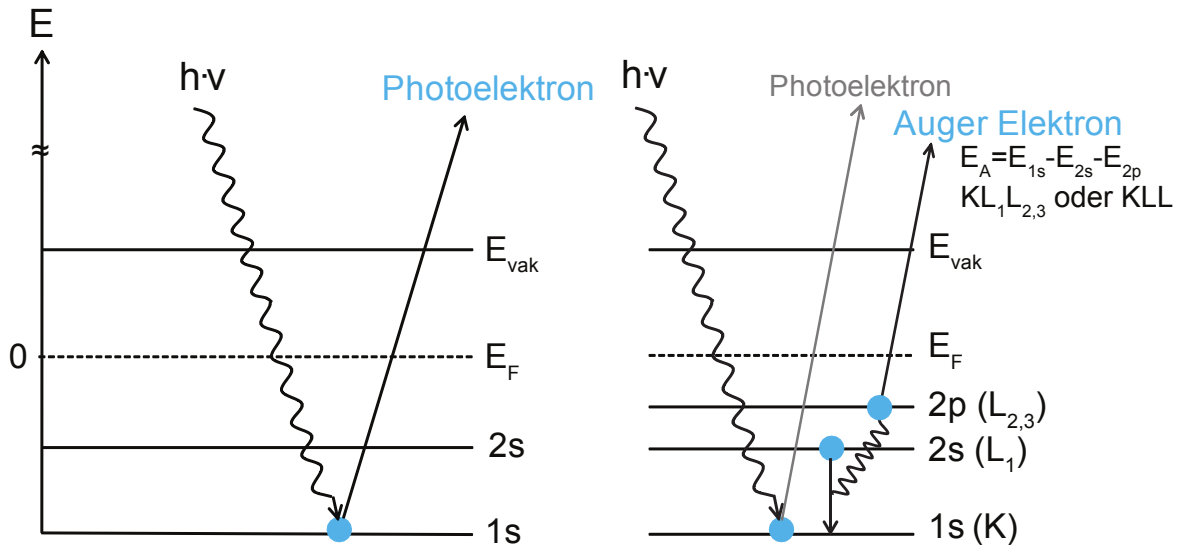


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes (links) und des Auger Effektes (rechts). Die Energie des Auger Elektrons E_A ist nur von den beteiligten Zuständen und nicht von der Anregungsenergie abhängig. Die Nomenklatur erfolgt über die beteiligten Zustände.

Die Bindungsenergie der Photoelektronen kann somit mit folgender Gleichung (3.3) beschrieben werden und ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe.

$$E_{\text{bin}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{Spek}} \quad (3.3)$$

Die Bindungsenergie hängt also über die Energie der einfallenden Strahlung der Anregungsenergie und der Austrittsarbeit des Spektrometers mit der kinetische Energie der Photoelektronen zusammen. Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird durch die Messung metallischer Standards bestimmt. Hierzu werden das Fermi-Niveau und die charakteristischen Emissionslinien von Ag und Cu bestimmt. Das Fermi-Niveau entspricht dem höchsten besetzten Zustand (bei $T=0\text{ K}$) und wird als Fermi-Kante bezeichnet. Bindungsenergie (E_{bin}) ist materialspezifisch und wird zur qualitativen Analyse verwendet. Dies wird durch Gleichung (3.4) verdeutlicht. Die Bindungsenergie wird mit dem Bohrschen Atommodell beschrieben und hängt näherungsweise nur von der Kernladungszahl Z_n und der Hauptquantenzahl n ab.

$$E_{\text{bin}} \approx -\frac{Z_n^2}{n^2} \cdot 13.6\text{eV} \quad (3.4)$$

Jedes Atom besitzt verschiedene elektronische Zustände, die alle verschiedene Bindungsenergien aufweisen und verschiedene Wirkungsquerschnitte besitzen. Aufgrund der Wechselwirkung von Spin- und Bahndrehimpuls ungepaarter Elektronen spalten p-Orbitale in $p_{3/2}$ und $p_{1/2}$, d-

Orbitale in $d_{5/2}$ und $d_{3/2}$ und f-Orbitale in $f_{7/2}$ und $f_{5/2}$ auf. Die Aufspaltung resultiert aus den unterschiedlichen Gesamt-Bahndrehimpulsen j , die der Summe aus Bahndrehimpuls l und dem Spin der Elektronen s , der $\pm 1/2$ annehmen kann, entsprechen. Hierbei wird das Verhältnis der Intensitäten durch die Anzahl der Entartungen $2j+1$ berechnet und entspricht für $p_{3/2}$ zu $p_{1/2}$ 2:1, für $d_{5/2}$ zu $d_{3/2}$ 3:2 und für $f_{7/2}$ zu $f_{5/2}$ 4:3. Des Weiteren überlappen bei der Bildung chemischer Bindungen die Valenzelektronen und bilden durch Aufspaltung ihrer Energiezustände die Valenzbänder.

Mit der XPS werden ebenfalls Änderungen im Oberflächenpotential detektiert. Diese entstehen z.B. beim Dotieren, durch Bildung einer Grenzfläche mit Adsorbaten oder anderen Materialien und bei der Ausbildung einer Photospannung. Diese Änderungen führen zu einer Änderung des Fermi-Niveaus. Welche wiederum zu einer Verschiebung im gesamten Spektrum führt und somit detektierbar ist.

Der äußere photoelektrische Effekt kann mit Hilfe von Gleichung (3.5) beschrieben werden. Hierbei ist die Summe aller Photoelektronen gleich der Intensität I_x und proportional zur Wahrscheinlichkeit W_{fi} ein Photoelektron zu erzeugen. W_{fi} wiederum ist proportional zum Produkt aus dem Photoionisationswirkungsquerschnitt σ_A , gegeben durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion der Anfangszustände Ψ_i und der oberhalb der Vakuumenergie liegenden Wellenfunktion des Endzustandes Ψ_f sowie des Hamiltonoperators H' und der Energie des Zustandes, gegeben durch Fermis Goldene Regel ($E_f - E_i - h\nu$). Die Energieerhaltung wird über die Deltafunktion (δ) sichergestellt.

$$I_x \sim W_{fi} \sim \left| \langle \Psi_f | H' | \Psi_i \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.5)$$

Die Linienbreite ΔE_{FWHM} der gemessenen Emissionslinien hängt von der natürlichen Linienbreite des Übergangs ΔE_n , der Linienbreite der Strahlungsquelle ΔE_{hv} und der Energieauflösung des Detektors ΔE_d ab (siehe Gleichung (3.6)).

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E_n^2 + \Delta E_{hv}^2 + \Delta E_d^2} \quad (3.6)$$

Hierbei ist die Emissionslinie des natürlichen Übergangs über eine Lorentzfunktion beschreibbar, während die apparative Linienbreite über eine Gaussfunktion beschreibbar ist. Zur Anpassung der gemessenen Emissionslinien ist also eine Faltung aus Gauss- und Lorentz-Funktion nötig, die mit einer Voigt Funktion beschrieben werden kann [157]. Die experimentelle Auflösung wird in der Praxis über die Breite der Fermi-Kante bestimmt und liegt für das DAISY-Sol bei 0.25 eV.

3.1.2 Schematischer Strahlengang

Der schematische Strahlengang eines Röntgen-Photoelektronen Spektrometers ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In der Röntgenanode werden Elektronen mit einer kinetischen Energie von 15 keV auf ein Aluminiumtarget geschossen und erzeugen beim Aufprall sowohl charakteristische Röntgenstrahlung als auch Bremsstrahlung. Für die XPS wird die erzeugte $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ Strahlung verwendet. Diese besitzt eine relativ große Linienbreite von 0.8 eV und zwei Maxima ($\text{K}\alpha_1$ und $\text{K}\alpha_2$), die in den Spektren zum Auftreten von Satelliten führen. Durch die Verwendung eines Kristallmonochromators wird die Linienbreite auf ca. 0.4 eV reduziert und nur $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung (1486.6 eV) zur Anregung verwendet. Weiterhin wird durch eine geeignete Optik des Kristalls der Brennfleck auf der Probe verkleinert.

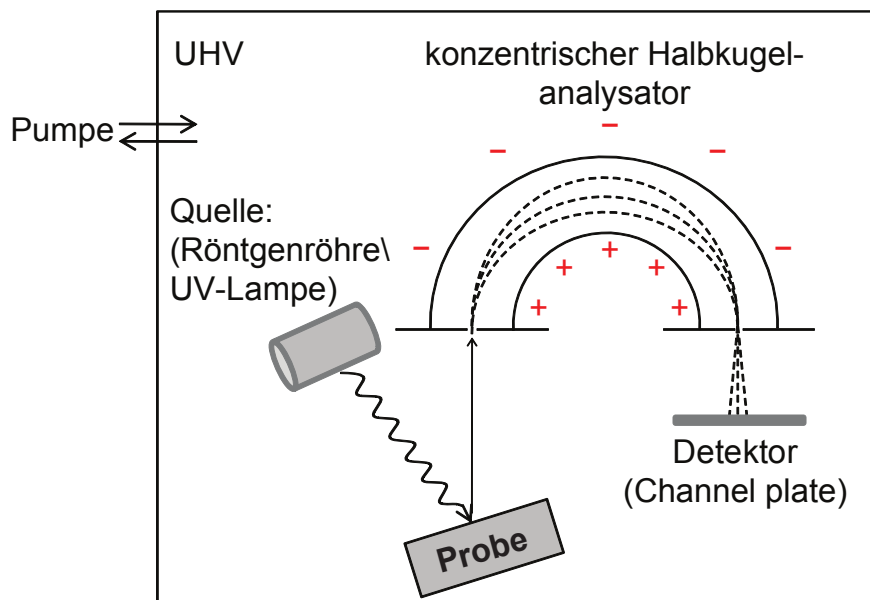


Abbildung 3.2: Schematischer Strahlengang eines PE Spektrometers beginnend mit der Röntgenquelle über die Probe in den konzentrischen Halbkugelanalysator und endend am Detektor.

Die so auf die Probe geleitete Röntgenstrahlung schlägt aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts Photoelektronen aus der Probe heraus, die in den Analysator gelangen. Der Analysator wird im Constant Analyser Energy Modus betrieben. Hierbei werden die Photoelektronen durch eine variable Retardierspannung auf eine konstante Geschwindigkeit, die Passenergie, abgebremst. Bei dieser Passenergie erreicht der Analysator seine optimale Auflösung, die über den gesamten Messbereich konstant ist. Durch sukzessive Änderung der Retardierspannung in einer bestimmten Schrittweite wird ein komplettes Spektrum bei einer konstanten Passenergie und somit konstanter Auflösung aufgenommen. Der verwendete Analysator ist ein Concentric Hemispherical Analyser. An den beiden konzentrisch angeordneten Halbkugeln wird eine Ablenkspannung angelegt. Hiermit können nur Elektronen mit einer definierten Energie detektiert

werden, da sich Elektronen mit geringfügig anderer Energie auf einer anderen Kreisbahn im Analysator bewegen und somit an einer anderen Stelle neben dem Detektor ankommen und dort nicht erfasst werden können. Als Detektor fungieren sechs in Linie angeordnete Channeltrons. Diese verstärken das ankommende Signal der Photoelektronen. Ein Channeltron besteht aus einem Glasrohr, das im Inneren mit einer metallischen Schicht überzogen ist und an das eine Extraktionsspannung angelegt wird. Durch die lineare Anordnung von sechs Channeltrons nebeneinander wird die Zählrate deutlich erhöht und somit die Messzeit verkürzt.

3.1.3 Informationstiefe

Photoelektronenspektroskopie (PES) zeichnet sich durch seine große Oberflächenempfindlichkeit aus. Dies beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge λ der Photoelektronen in der Probe. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist eine Funktion der kinetischen Energie, variiert aber nur gering für verschiedene Materialien und liegt im Bereich von ungefähr 2 nm. Die Schichtdicke kann über Gleichung (3.12) mit Hilfe der mittleren freien Weglänge abgeschätzt werden. Dies ergibt eine maximale Informationstiefe von etwa 10 nm.

3.1.4 Chemische Analyse

Zur chemischen Analyse müssen in dem betrachteten Übersichtsspektrum alle Emissionslinien eines Elements eindeutig bestimmt werden. Hierzu müssen die jeweiligen Emissionslinien bei den entsprechenden Bindungsenergien auftauchen und die richtigen Intensitätsverhältnisse zueinander aufweisen. Die Emissionslinien weisen je nach Bindungspartner chemische Verschiebungen in Linienposition als auch Form auf. Die chemische Verschiebung gibt Aufschluss über die Bindungsverhältnisse im Material und kann mit dem „Ladungs-Potential-Modell“, wie in Gleichung (3.7) beschrieben, veranschaulicht werden [158]. Das Atom wird als Hohlkugel mit dem Radius r betrachtet, auf deren Oberfläche die Ladung q_i der Valenzelektronen gleichmäßig verteilt ist. Im Innern der Kugel herrscht das Potential q_i/r . Eine Ladungsänderung der Valenzelektronen führt also näherungsweise zu einer gleich starken Änderung der Bindungsenergien aller Rumpf-Niveaus. Der Einfluss der umgebenden Atome j , die sich in einem Abstand r_{ij} zum Atom i befinden, wird durch einem dem Madelungpotential ähnlichen Term berücksichtigt. E_i^0 beschreibt die Anfangsenergie und k stellt einen Proportionalitätsfaktor dar.

$$\Delta E_{\text{bin}} = E_i^0 + kq_i + \sum_j \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (3.7)$$

Das Produkt aus k und q_i entspricht dem Einfluss der Oxidationsstufe und der Summenterm dem Einfluss der Ligandenhülle. Daten für die chemische Verschiebung wurden folgenden Quellen entnommen [159, 160].

3.1.5 Quantitative Analyse der Zusammensetzung

Zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung wird die Intensität der Photoemissionslinien herangezogen. Diese ist als die Fläche unter den Emissionslinien definiert. Der durch inelastische Streuung von Photoelektronen verursachte Untergrund wird zur Bestimmung der Intensität zuvor abgezogen. Der Untergrund kann unter anderem mit einem Shirley-Untergrund [161] oder einem Tougaard-Untergrund [162] modelliert werden. Die erhaltene Intensität der betrachteten Linie I_x wird mit Gleichung (3.8) beschrieben.

$$I_x = n_x f_i \sigma_i \theta_i y \lambda A T_i \quad (3.8)$$

Hierbei entsprechen n_x der Anzahl der Atome, f_i dem Röntgen-Photonenfluss, σ_i dem Ionisationsquerschnitt, θ_i dem winkelabhängigen Effizienzfaktor (der von dem Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor abhängt), y der Effizienz des photoelektrischen Effektes, A der Anregungsfläche, T_i der Effizienz mit der die Photoelektronen detektiert werden und λ der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen in der Probe. Bis auf die Anzahl der Atome n_x werden alle anderen Faktoren in dem sogenannten atomaren Sensitivitätsfaktor (ASF) zusammengefasst und es ergibt sich Gleichung (3.9).

$$I_x = n_x \cdot ASF_x \quad (3.9)$$

Zur Bestimmung der Zusammensetzung c wird Gleichung (3.10) herangezogen.

$$c_x = \frac{I_x / ASF_x}{\sum I_i / ASF_i} \quad (3.10)$$

Hierbei werden die atomaren Sensitivitätsfaktoren aus Tabelle A.1 (siehe Anhang) verwendet. Die von Scofield berechneten ASF_{Scofield} [163] sind theoretisch berechnete Werte, die unabhängig von dem eingesetzten Messsystem sind. Wagner et al. [164] wählten die theoretischen ASF_{Wagner} mittels experimenteller Ergebnisse an „Physical Electronics 550“ und „Varian IEE-15“ Systemen, die die Photoelektronen auf eine bestimmte Passenergie abbremsten um die Bindungsenergie durch zu stimmen. Die ASF_{Moulder} [160] wurden für „Physical Electronics“ Geräte mit einem Winkel von 90° zwischen Röntgenquelle und Detektor bestimmt und werden für die Auswer-

tungen am DAISY-Mat herangezogen. Die verwendeten ASF von Scofield für das DAISY-Sol, berücksichtigen weder Matrixeffekte, noch die spezielle Messgeometrie für das DAISY-Sol und sorgen so für einen absoluten Fehler von ungefähr 10 %. Die Reproduzierbarkeit der Messung liegt bei 1 Atom% [160].

Auger Parameter

Der Auger Parameter α ist ein Materialkennwert um die chemischen Bindungsverhältnisse eines Elementes zu beschreiben. Mit seiner Hilfe wurde in dieser Arbeit die Zusammensetzung des Mischsystems $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bestimmt. Der Auger Parameter setzt sich aus der Bindungsenergie der intensivsten Photoemissionslinie und der kinetischen Energie der intensivsten Auger Linie zusammen [165]. Dies ist in Gleichung (3.11) exemplarisch für den Auger Parameter von Zink α_{Zn} dargestellt.

$$\alpha_{\text{Zn}} = E_{\text{bin,Zn2p3/2}} + E_{\text{kin,ZnLMM}} = E_{\text{bin,Zn2p3/2}} + h\nu - E_{\text{bin,ZnLMM}} \quad (3.11)$$

3.1.6 Schichtdickenbestimmung

Im Falle von nicht zu dicken (≤ 10 nm), homogenen Schichten kann deren Schichtdicke auf einem Substrat mittels XPS bestimmt werden. Hierzu wird Gleichung (3.12) verwendet.

$$\frac{I_{\text{sub}}^{\text{d}}}{I_{\text{sub}}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E) \cdot \sin(\alpha)}\right) \quad (3.12)$$

Bei I_{sub}^0 handelt es sich um die Intensität einer Emissionslinie, die vom reinen Substrat stammt. $I_{\text{sub}}^{\text{d}}$ ist die Intensität derselben Emissionslinie mit bedecktem Substrat, d entspricht der zu bestimmenden Schichtdicke, α ist der Winkel zwischen Probe und Analysator und beträgt 45° . $\lambda(E)$ ist die energieabhängige mittlere freie Weglänge der Photoelektronen. Diese ist von der Bindungsenergie der betrachteten Emissionslinie und dem bedeckenden Material abhängig. Die mittlere freie Weglänge wird mit Hilfe des Programms „IMFPWIN“ bestimmt [166].

3.1.7 Bestimmung der Bandanpassung

Zur Erläuterung der Bestimmung der Bandanpassung dienen Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4. ΔE_{VB} eines Halbleiter-Heterokontaktes kann mittels PES bestimmt werden. Hierzu werden die charakteristischen Emissionslinien beider Materialien und das Valenzbandmaximum in

Abhängigkeit der Schichtdicke gemessen. Dies wird entweder durch schrittweises Abscheiden des Schichtmaterials auf dem Substrat, dem sogenannten Grenzflächenexperiment (GF), oder durch sukzessives Abtragen des Schichtmaterials, dem sogenannten Sputtertiefenprofil (STP), bewerkstelligt.

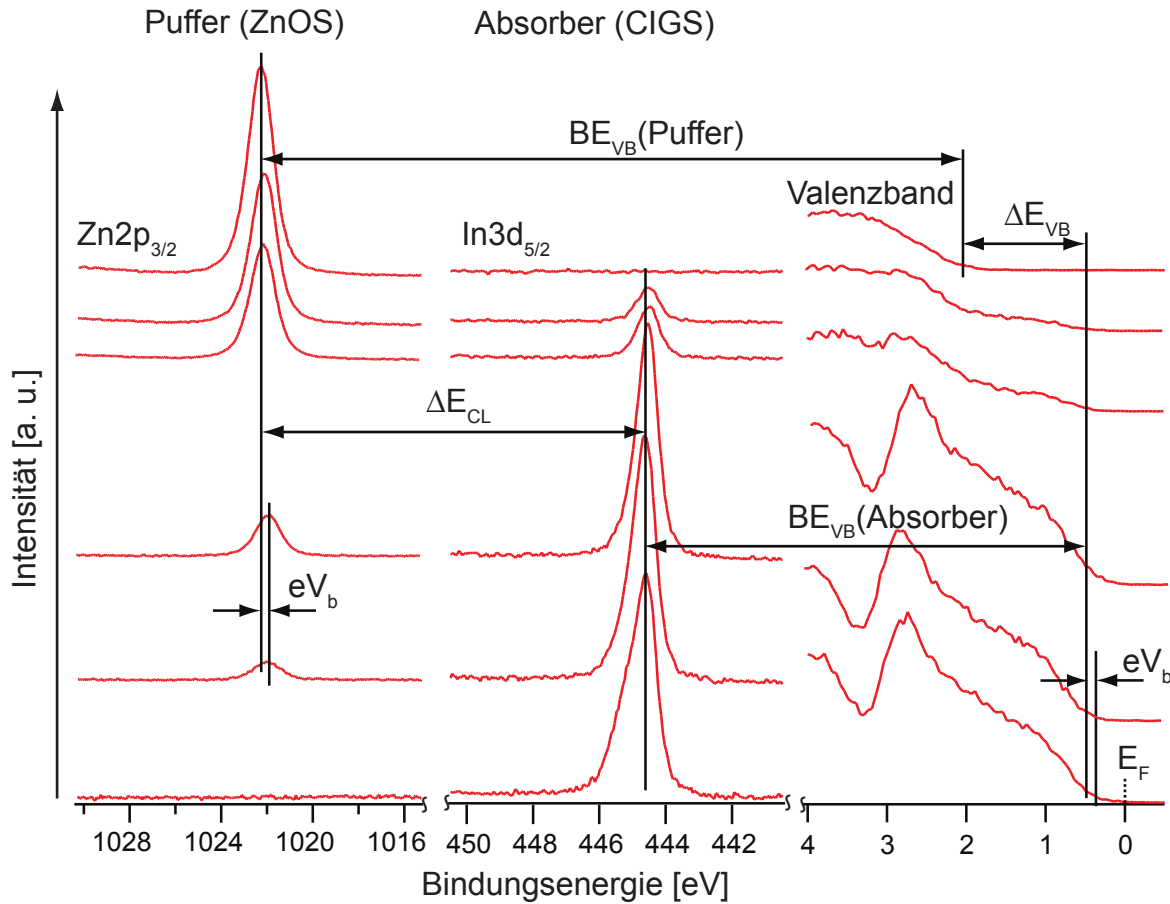


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Bandanpassung mittels eines Grenzflächenexperiments, in dem das Puffermaterial $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ sukzessive auf das Absorbermaterial CIGS abgeschieden wurde.

Hierbei können über PES nur besetzte Zustände detektiert werden, sprich Valenzband- und Rumpfniveaus. Die Lage des Leitungsbandminimums kann mittels inverser Photoelektronenspektroskopie (IPES) bestimmt werden, oder über die Bandlücke des jeweiligen Materials errechnet werden. ΔE_{LB} wird hier über Gleichung (3.13) berechnet. Hierzu werden die Bandlücken der beiden Materialien und der Valenzbandversatz ΔE_{VB} benötigt.

$$\Delta E_{\text{LB}} = E_{\text{g,ZnOS}} - E_{\text{g,CIGS}} - \Delta E_{\text{VB}} \quad (3.13)$$

Zur Bestimmung von ΔE_{VB} wird die Bindungsenergie der Rumpfniveaus gegen die Schichtdicke aufgetragen und die Bindungsenergie um die Differenz ($E_{\text{bin}} - \text{VBM}$) verschoben. Die erhaltene

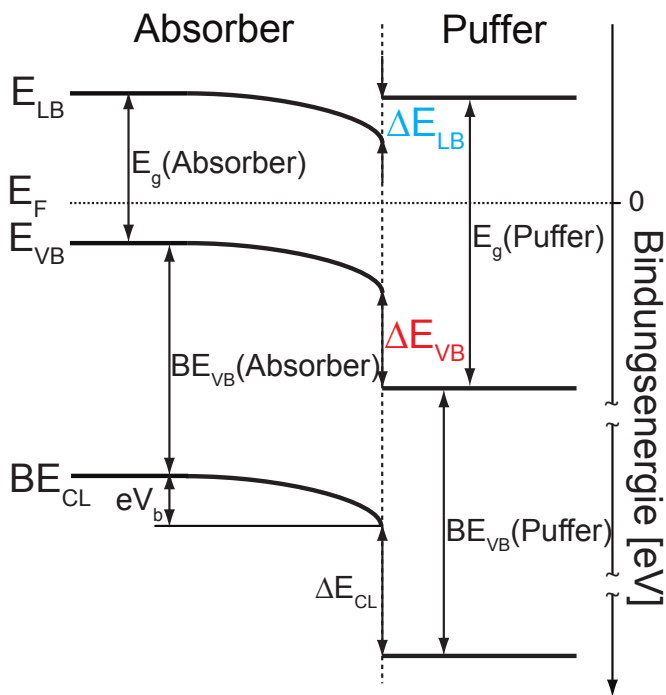


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des aus dem Grenzflächenexperiment resultierende Banddiagramm mit eingezeichneten Kennwerten. Die Werte oberhalb des Fermi-Niveaus können mit XPS nicht bestimmt werden, können aber mittels IPES bestimmt werden. In dieser Arbeit werden die Werte aus den Bandlücken der entsprechenden Materialien errechnet.

Auftragung ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Der Abstand zwischen dem ermittelten Valenzbandmaximum des Substrates und dem des aufgetragenen Films entspricht ΔE_{VB} [167]. Idealerweise sollten die Bindungsenergieverschiebungen der Rumpfniveaus von Schicht und Substrat parallel erfolgen. Liegt ein nicht paralleler Verlauf der Rumpfniveaus vor, so ist dies ein Hinweis auf eine chemische Reaktion an der Grenzfläche und/oder auf eine sich ändernde elektronische Struktur der Schicht [168].

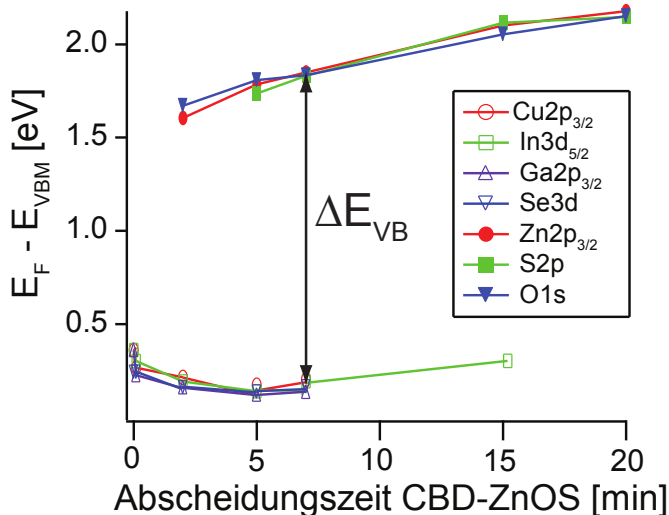


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zur Bestimmung des Valenzbandversatzes ΔE_{VB} über die Differenz in den Valenzbändern des Puffermaterials $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ und des Absorbermaterials CIGS.

3.2 Impedanzmessungen

3.2.1 Frequenzabhängige Impedanz Messung (C-f)

Bei der Impedanz Spektroskopie wird an die Probe eine Wechselspannung (engl.: alternating current (AC)) variabler Frequenz f angelegt. Aus den erhaltenen Strom- und Spannungswerten wird die komplexe Impedanz Z erhalten. Die Impedanz Z setzt sich aus Real- und Imaginärteil zusammen (siehe Gleichung (3.14)). Der Realteil der Impedanz ($\text{Re}(Z)$) wird auch als Resistanz und der Imaginärteil der Impedanz ($\text{Im}(Z)$) als Reaktanz bezeichnet. Zusätzlich zur Wechselspannung kann noch eine Gleichspannung angelegt werden. Die Wechselspannungsamplitude sollte hierbei kleiner als die thermische Spannung kT/q sein (25 meV bei Raumtemperatur). Dies minimiert die Abweichung von der angelegten DC-Spannung [169] und sorgt für ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis.

$$Z = U/I = U \sin \omega t / (I \sin(\omega t + \theta)) = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (3.14)$$

Aus dem Real- und dem Imaginärteil können direkte Größen wie der Phasenwinkel (θ) nach Gleichung (3.15) bestimmt werden. Der Phasenwinkel θ gibt die Verschiebung des Stromsignals zum Spannungssignal an. Bei einem Phasenwinkel von 0° liegt ein idealer Widerstand vor, bei -90° ein idealer Kondensator und bei $+90^\circ$ eine ideale Induktivität.

$$\theta = \arctan \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \quad (3.15)$$

Die Kreisfrequenz ω^* ist der Kehrwert der Zeitkonstante τ . Diese kann auch als Produkt der Kapazität C^* und des Widerstandes R^* , wie in Gleichung (3.16) gezeigt, beschrieben werden.

$$\omega^* = 2\pi f^* = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{2\pi}{R^* C^*} \quad (3.16)$$

Normalerweise werden Kenngrößen wie die Kapazität (C) und der Widerstand (R) mithilfe eines Ersatzschaltbildes bestimmt. Hier steckt bereits eine Annahme in der Interpretation der Daten, die nicht trivial ist und je nach Ersatzschaltbild zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Frequenzabhängige Impedanzmessungen (C-f) dienen hierbei der Bestimmung des richtigen Ersatzschaltbildes. Bei Impedanzmessungen mit einer festen Frequenz, wie das bei den C-V und C-V-t Messungen der Fall ist, kann aus den erhaltenen Daten für den Real- und Imaginärteil nur mit einem Ersatzschaltbild mit zwei unbekannten Komponenten ein Ergebnis berechnet werden. Hier wird entweder ein Serienwiderstand (R_s) und eine Kapazität (C_s) in

Serie oder eine Parallelschaltung eines Widerstandes (R_p) (3.17) und einer Kapazität (C_p) (3.18) als Ersatzschaltbild angenommen.

$$R_p = \operatorname{Re}(Z) \left(1 + \left(\frac{\operatorname{Re}(Z)}{\operatorname{Im}(Z)} \right)^2 \right) \quad (3.17)$$

$$C_p = \frac{-1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z) \left(1 + \left(\frac{\operatorname{Re}(Z)}{\operatorname{Im}(Z)} \right)^2 \right)} \quad (3.18)$$

Bei komplizierteren Ersatzschaltbildern, wie in Abbildung 3.6, 3.7 und 3.8 gezeigt, muss die Impedanz bei mehreren Frequenzen (am besten über den gesamten Frequenzbereich) gemessen werden und die erhaltenen Daten mittels numerischer Methoden angepasst werden. Hierzu kann zum Beispiel das Programm „LEVM“ von J.R. Macdonald [170] benutzt werden. Dieses passt die Daten des gewählten Ersatzmodells mithilfe des Verfahrens der kleinsten Quadrate an die gemessenen Werte an.

Das verwendete Ersatzschaltbild sollte hierbei physikalisch sinnvoll sein und deshalb nicht aus zu vielen Elementen bestehen. Außerdem sollten die einzelnen Elemente des Ersatzschaltbildes reale Eigenschaften des Bauteils widerspiegeln.

Im Folgenden werden die verwendeten Komponenten von Ersatzschaltbildern eingeführt und deren physikalische Bedeutung erläutert.

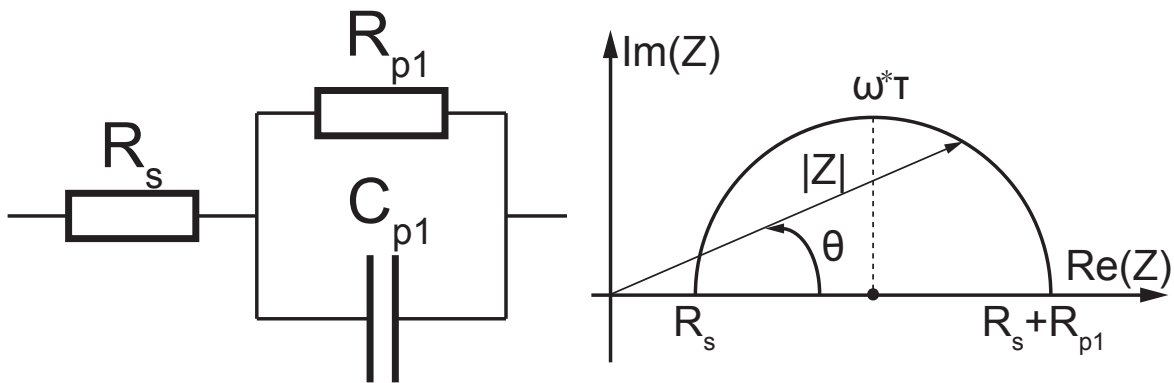


Abbildung 3.6: Ersatzschaltbild (links) und Nyquist-Plot (rechts) für eine $R_s + (R_{p1} + C_{p1})$ -Schaltung.

Ausgehend von einem Widerstand R_{p1} und einer Kapazität C_{p1} parallel zueinander wird ein weiterer Widerstand R_s in Serie geschaltet. Der Cole-Cole- oder auch Nyquist-Plot, in dem der Imaginärteil der Impedanz über dem Realteil aufgetragen wird, ergibt für dieses Ersatzschaltbild einen Halbkreis mit dem Mittelpunkt auf der Abszisse, der um $(R_s + R_p)/2$ vom Koordinatenursprung weg verschoben ist. Der zweite Schnittpunkt des Kreises mit der Abszisse entspricht der Summe aus R_s und R_{p1} (siehe Abbildung 3.6). Hierbei entspricht die Parallelschaltung von R_{p1}

und C_{p1} dem pn-Kontakt der Solarzelle und der serielle Widerstand R_s dem Kontaktwiderstand (äquivalent zu R_s aus IV-Messungen) [171, 172].

Durch Hinzufügen eines weiteren RC-Gliedes (R_{p2} und C_{p2}) entsteht im Cole-Cole-Plot ein zweiter Halbkreis, der mit dem ersten überlagern kann. Der resultierende Cole-Cole-Plot ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Die zusätzlichen Elemente können, unter der Annahme eines Schottky-Kontaktes zwischen CIGS und Mo [173, 174], dem Rückkontakt der Solarzelle zugeordnet werden.

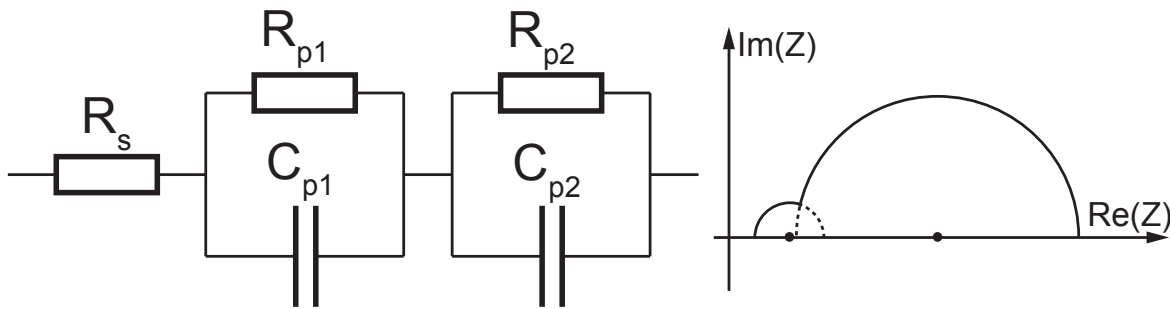


Abbildung 3.7: Ersatzschaltbild (links) und Nyquist-Plot (rechts) für eine $R_s + (R_{p1} + C_{p1}) + (R_{p2} + C_{p2})$ -Schaltung.

Ein weiteres Element eines Ersatzschaltkreises ist das konstante Phasenelement (engl.: Constant Phase Element (CPE)), welches einen nicht-idealen frequenzabhängigen Kondensator darstellt. Durch das konstante Phasenelement wird der Mittelpunkt des Halbkreises in der Vertikalen verschoben (siehe Abbildung 3.8). Diese Verschiebung wird über den Winkel α beschrieben, welcher mit P über $\alpha = 90^\circ(1-P)$ zusammen hängt. P ist eine dimensionslose Größe, die den Grad des kapazitiven Verhaltens des konstanten Phasenelements angibt. Ein P von 1 entspricht einer idealen Kapazität, ein P von 0 einem idealen Widerstand und P von -1 einer idealen Induktivität. Das konstante Phasenelement kann nicht mit einer endlichen Anzahl von diskreten Elementen (C, R und L) mit frequenzunabhängigen Werten beschrieben werden. Die Verschiebung des Halbkreises stammt von der Tatsache, dass die Verteilung der Stromdichte zu einer kontinuierlichen oder diskreten Verteilung der Zeitkonstante τ führt, welche eine Verteilung um den Mittelwert $\tau_m = \omega_m^{-1}$ hat. Der Winkel α ist mit der Breite der Verteilung der Zeitkonstanten verknüpft. Als physikalischer Ursprung des konstanten Phasenelementes können Materialinhomogenitäten, wie zum Beispiel Defekte gelten [169].

Die Kapazität der Solarzelle kann über Gleichung (3.19) bestimmt werden. Hierbei beschreibt T eine nicht-ideale Kapazität, die nicht mit der Kapazität der Zelle verwechselt werden darf.

$$T = C^P \left(R_s^{-1} + R_p^{-1} \right)^{1-P} \quad (3.19)$$

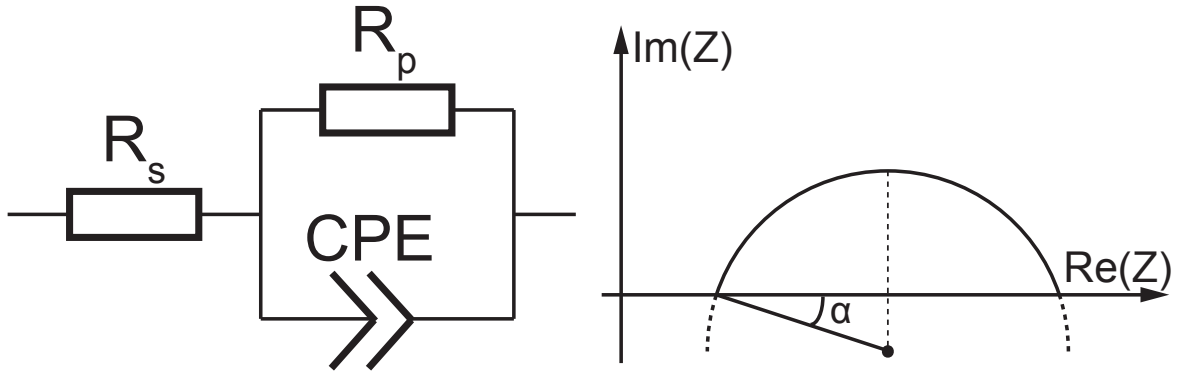


Abbildung 3.8: Ersatzschaltbild (links) und Nyquist-Plot (rechts) für eine $R_s + (R_p + \text{CPE})$ -Schaltung.

Unabhängig vom Ersatzschaltbild resultieren die Verläufe des Real- und Imaginärteils der Impedanz direkt aus den Eigenschaften der Probe, die sich wie eine Parallelschaltung einer Resistanz R und einer Reaktanz X nach Gleichung (3.20) verhält.

$$Z = \frac{jRX}{R + jX} = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} + j \frac{R^2X}{R^2 + X^2} = \text{Re}(Z) + j \cdot \text{Im}(Z) \quad (3.20)$$

Hierbei zeigt die Resistanz R keine Frequenzabhängigkeit und die Reaktanz X eine wie in Gleichung (3.21) beschriebene Abhängigkeit von der Frequenz.

$$X = \frac{1}{2\pi fC} \quad (3.21)$$

Somit ergibt sich für den Realteil der Impedanz folgende Abhängigkeit von der Frequenz nach Gleichung (3.22).

$$\text{Re}(f) = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} \propto \frac{f^{-2}}{1 + f^{-2}} \approx f^{-2} \quad (3.22)$$

Für hinreichend große Frequenzen wird f^{-2} sehr klein und im Nenner dominiert 1 gegenüber f^{-2} . Somit zeigt der Realteil der Impedanz eine f^{-2} Abhängigkeit von der Frequenz. Bei einer log-log Auftragung des Realteils der Impedanz gegen die Frequenz ergibt sich somit eine Steigung von -2. Eine äquivalente Überlegung für den Imaginärteil der Impedanz ergibt eine Frequenzabhängigkeit von f^{-1} und eine Steigung von -1 bei einer log-log Auftragung des Imaginärteils der Impedanz gegen die Frequenz.

Im realen Fall folgt die Verteilung der Zeitkonstanten dem Curie-von-Schweigler Gesetz [175, 176], bei dem die Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Impedanz einem partiellen Potenzgesetz folgt mit f^{-n} . Für den Realteil ergibt sich ein n zwischen 0 und 2 und für den Imaginärteil ein n zwischen 0 und 1. Weicht die Steigung von den idealen Werten

ab, so liegt eine Verteilung der Zeitkonstanten vor und dies kann nur noch mit einem konstanten Phasenelement beschrieben werden. Die Kapazität C wird hier durch die nicht ideale Kapazität T ersetzt, die eine von P definierte Frequenzabhängigkeit besitzt.

3.2.2 Spannungsabhängige Impedanzmessung (C-V)

Die spannungsabhängigen Impedanzmessungen (C-V) geben einen Aufschluss über die Ladungsträgerdichte innerhalb des Materials. Die Messungen basieren auf der Tatsache, dass die Breite einer mit negativer Spannung beanspruchten Raumladungszone eines Halbleiters von der anliegenden Spannung abhängt. Auf die Herleitung der folgenden Gleichungen wird an dieser Stelle verzichtet und es wird auf das Buch von Schroder [19] verwiesen. Die Kapazität C der Solarzelle hängt über Gleichung (3.23) von der Weite W der Raumladungszone ab.

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{W} \quad (3.23)$$

Hierbei ist die Kapazität C über Gleichung (3.24) bzw. Gleichung (3.25) im Fall eines p-Halbleiters von der Akzeptorkonzentration (N_A) abhängig.

$$N_A(W) = -\frac{C^3}{q\epsilon_r\epsilon_0 A^2 dC/dV} \quad (3.24)$$

Über die Beziehung $dC^{-2}/dV = -(2/C^3)dC/dV$ wird Gleichung (3.24) zu Gleichung (3.25).

$$N_A(W) = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 A^2 dC^{-2}/dV} \quad (3.25)$$

N_A kann folglich über die Steigung dC^{-2}/dV einer C^{-2} -V Kurve, der sogenannten Mott-Schottky Auftragung (siehe Abbildung 3.9), bestimmt werden. Die Weite W der Raumladungszone in welcher N_A herrscht wird durch Umstellen von Gleichung (3.23) erhalten.

3.2.3 Zeitabhängige Impedanzmessung (C-V-t)

Die zeitabhängigen Impedanz Messungen (C-V-t) wurden durchgeführt um die transienten Effekte in den Solarzellen zu charakterisieren und etwas über die Diffusion von Defekten in dem Material auszusagen. Die Impedanz und die daraus bestimmte Kapazität zeigen nach der Änderung der angelegten Gleichspannung ein transientes Verhalten der Kapazität bzw. Impedanz. Dieses Verhalten kann auf verschiedene physikalische Ursachen zurück geführt werden. Das

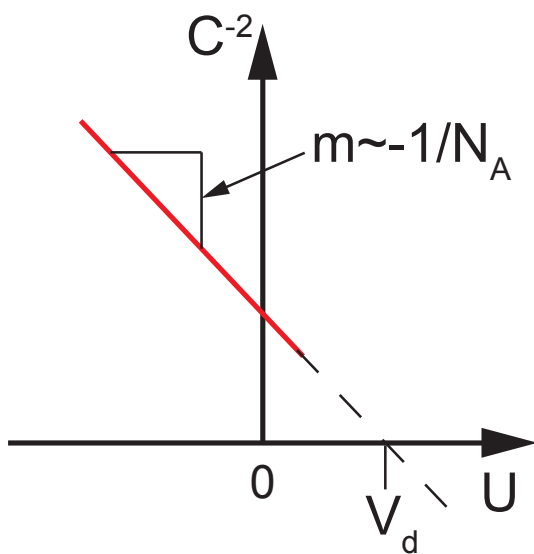


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Mott-Schottky Auftragung, in der C^{-2} gegen U aufgetragen wird. Aus der Steigung m kann die Ladungsträgerkonzentration und aus dem x-Achsenabschnitt die Diffusionsspannung bestimmt werden.

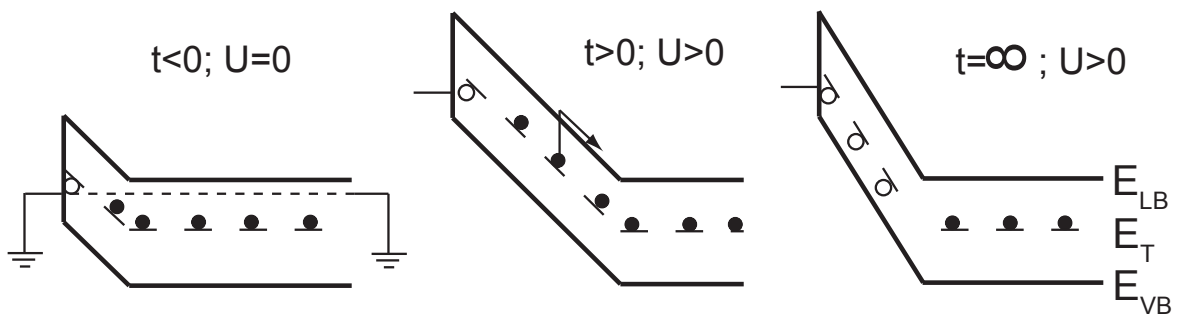


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Emission von Ladungsträgern: Zu Beginn bei 0V (links) sind alle Defektzustände (E_T) innerhalb der Bandlücke bis zum Fermi-Niveau besetzt. Durch die angelegte Spannung (Mitte) richten sich die Bänder im elektrischen Feld aus, so dass jetzt besetzte Defekte oberhalb des Fermi-Niveaus existieren. Diese geben ihre elektronischen Ladungen ab, bis ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist (rechts) [19].

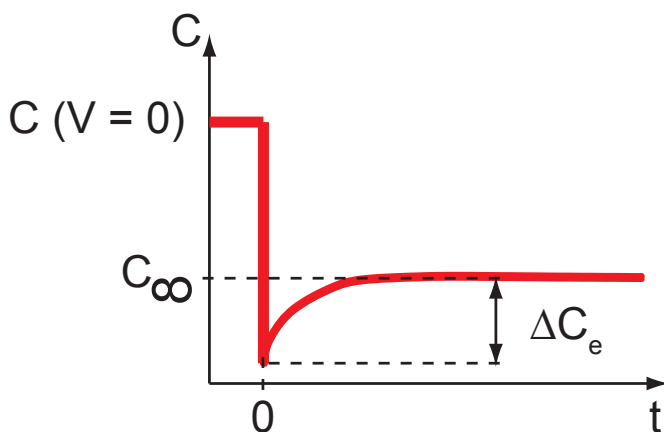


Abbildung 3.11: Vor $t=0$ liegt keine Spannung an der Probe an. Durch Anlegen der Spannung verringert sich die Kapazität und steigt aufgrund der Emission von Ladungsträgern wieder bis auf einen Gleichgewichtswert an [19].

Modell nach Schroder [19] geht davon aus, dass elektronische Ladungsträger in Fallen gefangen und wieder freigelassen werden. Dadurch ändert sich die Weite der Raumladungszone. Diese Änderung wird als Änderung der Kapazität detektiert, da die Weite der Raumladungszone und die Kapazität C , wie in Gleichung (3.23) beschrieben, verknüpft sind. Das Freilassen von Majoritätsladungsträgern, in dem Fall von CIGS also Löchern und in Abbildung 3.10 Elektronen, wird wie folgt beschrieben:

Durch das anfängliche Beanspruchen des Bauteils mit null Volt Spannung können die Defekte Elektronen einfangen. Die Kapazität entspricht hier C_0 . Eine anschließende negative Spannungstufe führt zum Freilassen der Elektronen als Funktion der Zeit. Das Verhalten der Kapazität kann mit Gleichung (3.26) beschrieben werden.

$$C = C_0 \left[1 - \left(\frac{n_T(0)}{2N_A} \right) \exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \right] \quad (3.26)$$

Direkt nach der negativen Spannungstufe ist die Weite der Raumladungszone am größten und die Kapazität am geringsten. Danach wird die Weite der Raumladungszone mit der Zeit kleiner und die Kapazität größer, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt (siehe Abbildung 3.11). Aus einer C-V-t Messung kann die Zeitkonstante τ und $n_t(0)$ aus Gleichung (3.27) bestimmt werden.

$$C(\infty) - C(t) = \frac{n_T(0)}{2N_A} C_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_e} \right) \quad (3.27)$$

Hierzu wird Gleichung (3.27) als $\ln [C(\infty) - C(t)]$ gegen t aufgetragen. Die Steigung der Kurve ist $-1/\tau_e$ und der y-Achsenabschnitt ist $\ln [n_T(0) C_0 / 2N_A]$, wie in Abbildung 3.12 dargestellt. Eine äquivalente mathematische Beschreibung mit einer anderen physikalischen Erklärung ge-

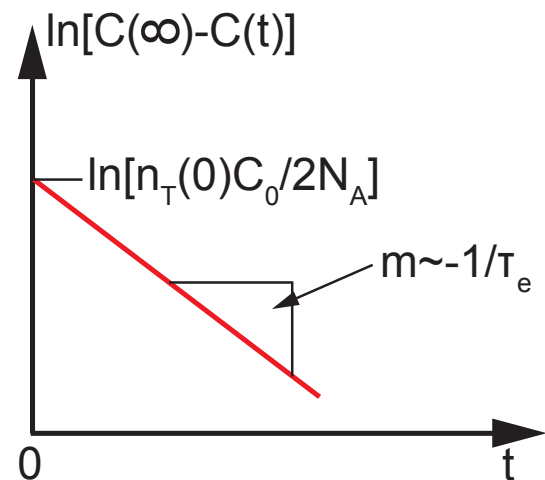


Abbildung 3.12: Auftragung zur Bestimmung der Zeitkonstanten τ , in der $\ln [C(\infty) - C(t)]$ gegen die Zeit t aufgetragen wird.

ben Heiser et al. [177–180], die nicht von elektronischen Ladungen sondern von ionischen Ladungen ausgeht. Die ionischen Ladungen driften im elektrischen Feld, das durch die angeleg-

te negative Spannung induziert wird. Hierbei ist die Zeitkonstante τ über Gleichung (3.28) mit dem Diffusionskoeffizienten $D=D_0\exp(-\Delta H_m/kT)$ verknüpft.

$$\tau = \frac{kT\epsilon_r\epsilon_0}{q^2DN_A} \quad (3.28)$$

Ein weiteres Modell beschreibt das Einfangen und Freilassen von elektronischen Ladungsträgern mit einer gestreckten Exponentialfunktion (siehe Gleichung (3.29)) [181, 182].

$$C = C_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (3.29)$$

Das Modell beruht, genau wie die Beschreibung mittels eines konstanten Phasenelements auf dem Curie-von-Schweigler Gesetz, das eine Verteilung von Zeitkonstanten annimmt, die praktisch in jedem nicht-idealen Bauteil vorhanden sind [175, 176]. Aus dem „universellen Gesetz“ für dielektrisches Verhalten [183] folgt ein Frequenzbereich, in dem der Real- und Imaginärteil der Impedanz die gleiche Steigung besitzen.

Der frequenzunabhängigen dielektrische Verlust D wird über Gleichung (3.30) beschrieben.

$$D = - \frac{\text{Re}(Z)}{\text{Im}(Z)} \quad (3.30)$$

3.3 SCAPS

SCAPS (Solar cell CAPacitance Simulator) ist ein, von der Gruppe von Prof. Burgelmann aus der Universität Gent erstelltes, Softwareprogramm um AC und DC Signale von CdTe- und CIGS-Solarzellen zu simulieren [184]. Die verwendete Version ist „3.2.00“. Im Unterschied zu den früheren Versionen wurde das Erstellen von gradierten Bandlücken [185] und das Definieren von multivalenten Defekten [186], sowie metastabilen Defekten [187] implementiert.

Die verwendeten Parameter der in dieser Arbeit durchgeführten Simulation sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Das Programm wurde verwendet um Banddiagramme von den untersuchten Solarzellensystemen zu erstellen und diese über die Simulation von IV, CV und Cf Messungen zu validieren. Hierbei sind die thermischen Geschwindigkeiten und die Mobilitäten unabhängig vom Ladungsträgertyp und von den betrachteten Materialien gewählt worden und betragen $1 \cdot 10^7$ cm/s bzw. $100 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Der Serien- und Parallelwiderstand der Solarzellen wurden aus den C-f Messungen bestimmt und an entsprechender Stelle bei der Berechnung der einzelnen Kenndaten in SCAPS berücksichtigt. Das Aluminiumdotierte ZnO wurde als idealer Frontkontakt behandelt und deshalb nicht in der Simulation berücksichtigt. Die Schichtdicken entsprechen-

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter zur Simulation der elektrischen Kenndaten wie IV, Cf und CV mit SCAPS. Die Art der Dotierung ist in Klammern angegeben und kann entweder Akzeptor (A) oder Donator (D) sein.

	CIGS	CdS	ZnO _{1-x} S _x	i-ZnO	Zn _{0.75} Mg _{0.25} O
d [μm]	2.45	0.05	0.02	0.05	0.08
E _g [eV]	1.2	2.42	3	3.3	3.75
ϵ	13.6	10	10	10	10
N _{LB} [cm ⁻³]	$6 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
N _{VB} [cm ⁻³]	$1.5 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
Dotierung [cm ⁻³]	$5 \cdot 10^{16}$ (A)	$1 \cdot 10^{16}$ (D)	$1 \cdot 10^{16}$ (D)	$1 \cdot 10^{18}$ (D)	$5 \cdot 10^{16}$ (D)

den den in den fertigen Solarzellen verwendeten Schichtdicken. Die Bandlücke des CIGS wurde mit 1.2 eV als konstant angenommen, obwohl diese, wie in Kapitel 5.4 gezeigt, einen gradierten Verlauf aufweist. Dieser führt im Bereich der Grenzfläche zu einer höheren Bandlücke und somit zu einer höheren Leerlaufspannung. Der ansteigende Gradient zum Rückkontakt hin erschwert, durch das ansteigende Leitungsbandminimum, einen Transport der Elektronen zum Rückkontakt, dem sogenannten „back surface field“.

Die Dielektrizitätskonstanten, sowie die Bandlücken und die Zustandsdichten sind der Literatur entnommen [188–190]. Hierbei ist anzumerken, dass die Angaben für die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Materialien von Autor zu Autor variieren. Eine Abschätzung des Einflusses dieser Unsicherheit bei der Kenntnis der Dielektrizitätskonstante wird in Kapitel 5.7.3 durchgeführt. Die Dotierung wurde mit Hilfe der Literatur so gewählt, dass die Position des Valenzbandmaximums den XPS Daten entspricht.

4 Durchführung

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg (ZSW) hergestellt und dann nach Darmstadt verschickt. Alle Proben besitzen gleich abgeschiedene CIGS-Schichten, die eine kupferarme Oberfläche aufweisen und auf einem Kalk-Natron Glas mit DC gesputtertem Molybdän in einem Ko-Verdampfungsprozess aufgedampft wurden. In Abbildung 4.1 ist ein typischer Teststreifen für die Kapazitätsmessungen gezeigt. Dieser besteht aus 10 Solarzellen, die alle einen gemeinsamen Molybdän Rückkontakt besitzen. Der Frontkontakt besteht aus vier „Fingern“ die einen besseren Stromtransport gewährleisten sollen sowie einem Kontaktpunkt, der die Kontaktierung vereinfacht. Die Fläche jeder einzelnen Zelle beträgt 0.5 cm^2 . Etwa 3 % der Zellfläche werden von den Kontaktfingern abgedeckt.

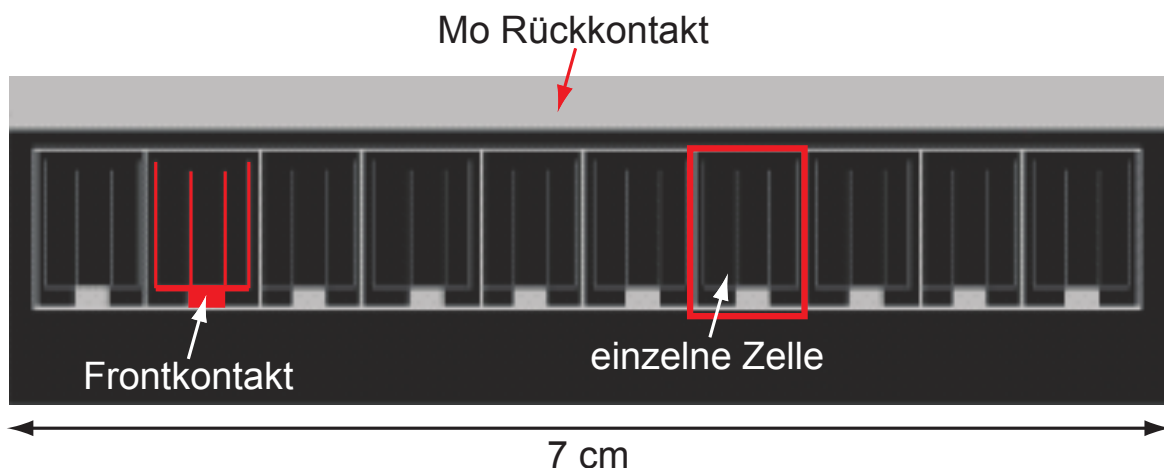


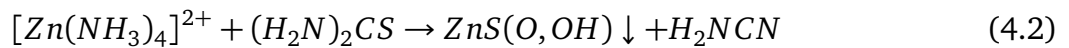
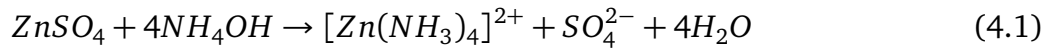
Abbildung 4.1: Teststreifen mit 10 CIGS-Solarzellen. Der Rückkontakt besteht aus Molybdän und ist am oberen Rand als grauer Streifen zu erkennen. Der Frontkontakt besteht aus vier „Fingern“ die einen besseren Stromtransport gewährleisten sollen sowie ein Kontaktpunkt, der die Kontaktierung vereinfacht.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Chemische Badabscheidung

Die im chemischen Bad ablaufende Gesamtreaktion besteht aus mehreren Teilschritten. Erst entsteht durch Umsetzung von ZnSO_4 und Ammoniumhydroxid ein Zinktetraminkomplex (Glei-

chung (4.1)) und im weiteren Verlauf wird der Amminligand durch das aus der Thioharnstoffhydrolyse freiwerdende Sulfid sukzessive ersetzt (Gleichung (4.2)). Die Fällungsreaktionen sind in Gleichung (4.1) und (4.2) dargestellt.



Der schematische Aufbau, der für die chemische Badabscheidung verwendet wurde, ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Die Probe wird in eine gläserne Schale mit Deckel gelegt, in der die Reagenzien des chemischen Bades bei Raumtemperatur vermischt wurden. Die Glasschale befindet sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur für die CdS-Abscheidung auf 65 °C geregelt wird [79]. Nach einer Abscheidedauer von 8 Minuten ist eine Schichtdicke von 40 - 60 nm erreicht. Für die $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Abscheidung wird eine Temperatur von 80 °C eingestellt. Die Abscheidedauer beträgt hier 15 Minuten für eine finale Schichtdicke von 20 - 30 nm. Um die unerwünschte Anlagerung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zu entfernen, wird die Probe nach der chemischen Badabscheidung mit Ammoniumhydroxid (NH_4OH) gewaschen [84]. Zusätzlich zu den so hergestellten Schichten wurden Schichten mit dem sogenannten „Seed Layer“ (SL) hergestellt. Diese unterscheiden sich von den normalen CBD-Proben durch einen zweiten Depositionsschritt im chemischen Bad, der zu einer größeren Schichtdicke führt.

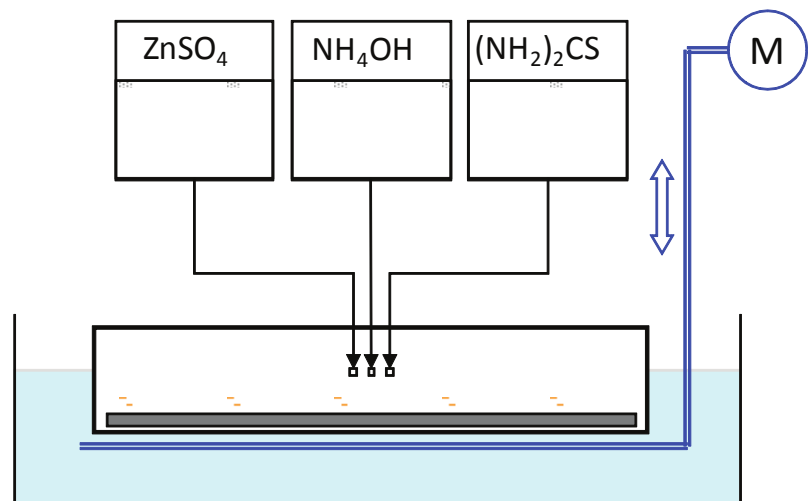


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der chemischen Badabscheidung am Beispiel von CBD- $\text{ZnO}_{0,4}\text{S}_{0,6}$.

4.1.2 Sputterdeposition

Bei der Kathodenzerstäubung wird eine Glimmentladung am abzutragenden Material, dem sogenannten Target gezündet. Aus dem entstehenden Plasma werden geladene Partikel auf das Target beschleunigt, die dort Atome herausschlagen (engl.: to sputter). Die so freigesetzten Atome

me werden nun auf das Substrat geleitet um dort eine Schicht zu bilden.

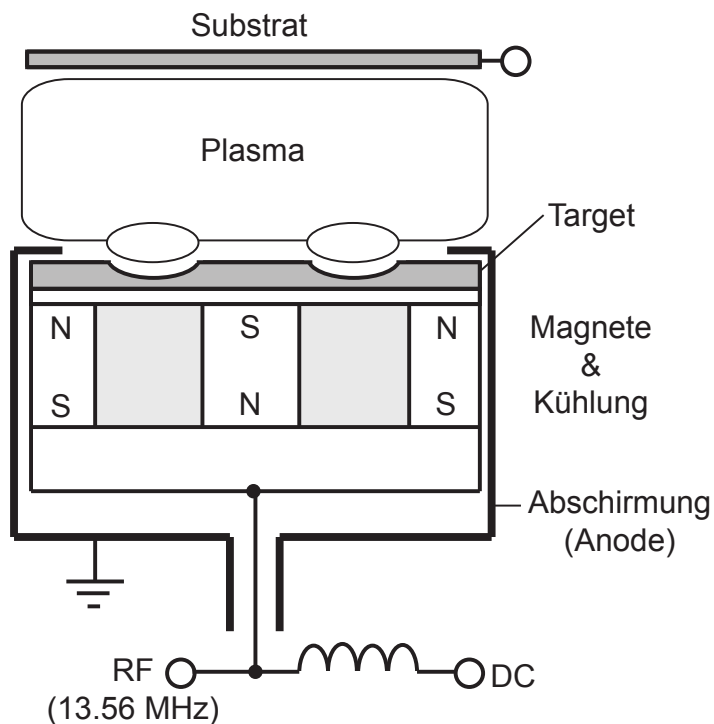


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau einer Magnethon-Kathode mit entstehendem Plasma und Position des Substrates [191].

In Abbildung 4.3 ist der schematische Aufbau einer planaren Magnetrone-Kathode zusammen mit dem Plasma und dem Substrat gezeigt. Das Target dient als Kathode. Die Abscheidekammer ist geerdet und dient als Anode. Hinter dem Target sind Permanentmagnete so platziert, dass die Feldlinien senkrecht aus der Targetoberfläche austreten. Durch die Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld wird das torus-förmige Plasma auf einen Bereich unmittelbar vor dem Target konzentriert [168]. Die Ionen werden vom Feld kaum beeinflusst, während die Elektronen auf eine Spiralbahn gezwungen werden.

Als Prozessgas wird Argon verwendet. Dieses wird für die Herstellung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ zusätzlich mit Sauerstoff versetzt, da von einem keramischen ZnS-Target gesputtert wurde. Dieser Prozess wird als reaktives Sputtern bezeichnet. Die Anregung des Plasmas kann mittels Gleichspannung (DC) oder mittels eines Radiofrequenz-Wechselfeldes (RF) statt finden. DC-Sputtern wird bei einem leitfähigen Target verwendet und RF-Sputtern bei einem isolierenden Target.

Im RF-Plasma erfolgt die Ionisation durch oszillierende Elektronen mit einer Radiofrequenz von 13.56 MHz. Die erzeugten Ionen können dieser Radiofrequenz aufgrund ihrer hohen Massenträgheit nicht folgen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels reaktivem RF-Sputtern von einem ZnS-Target mit Zugabe von bis zu 5 % Sauerstoff zum Argon-Prozessgas im Rahmen der Diplomarbeit von Miriam Botros [93] hergestellt. Die Herstellung wurde am ZSW an der Anlage CS700 von „von Ardenne Anlagentechnik“ durchgeführt. Hierbei wurde die Substrattemperatur auf 150 °C, der Druck auf 0.01 mbar und die Leistung auf 300 W eingestellt. Zur Variation der Zusammensetzung wurde der Fluss des Sauerstoffs zwischen 0 und 3.5 % geändert [93].

Vor jedem Sputtervorgang wurde das Target konditioniert. Dabei wird bei geschlossener Blende für eine gewisse Zeit gesputtert um reproduzierbare Bedingungen für die nachfolgenden Abscheidungen einzustellen.

4.1.3 Grenzflächen

Zur Untersuchung der Grenzfläche zwischen dem Absorber- und dem Puffermaterial der CIGS-Solarzelle wurden Pufferschichten unterschiedlicher Dicke auf das Absorbermaterial aufgebracht. Die typischen Dicken variieren von 0 nm bis 50 nm für CBD-CdS bzw. von 0 nm bis 20 nm für CBD-ZnO_{1-x}S_x und gesputterte ZnO_{1-x}S_x Schichten. Zur Untersuchung des reinen Absorbermaterials wird in der Literatur das Selen „capping“ verwendet [192]. Hierbei wird die CIGS-Schicht im Vakuum mit einer Selenschutzschicht versehen, mit deren Hilfe die Probe ohne die Bildung von Adsorbaten an der Oberfläche des CIGS durch Luft transportiert werden kann. Zum Entfernen der Selenschutzschicht wird die Probe unter Ultrahochvakuum auf ca. 300°C erhitzt, damit das Selen abdampft. Dieses Verfahren konnte in dieser Arbeit aber nicht angewendet werden.

Des weiteren wurden Sputtertiefenprofile von Proben mit dicken Pufferschichten gemacht. Hierbei wird die Dicke der Pufferschicht durch Absputtern der Oberfläche verringert und zwischen den Sputterschritten werden XP Messungen der Probe durchgeführt.

4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Kalibration der XP Spektren wurde mithilfe metallischer Standards aus Kupfer und Silber durchgeführt. Die Standards wurden vor und nach den jeweiligen Versuchen gemessen und davor 3 Minuten lang mit Ar⁺ Ionen mit einer kinetischen Energie von 3 keV besputtert um Oberflächenadsorbate zu entfernen. Die gemessenen Spektren wurden auf die Kalibrationswerte bezogen und auf ein Fermi-Niveau von 0 eV normiert.

Der gesamte XPS Aufbau befindet sich in einem Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Basisdruck besser 10⁻⁸ mbar und ist mit anderen UHV-Kammern zur Probenpräparation verbunden. Der geringe Basisdruck wird benötigt um eine kontaminationsfreie Oberfläche zu gewährleisten. Bei einem Basisdruck von 10⁻⁶ mbar und einem idealen Haftungskoeffizienten S von 1 dauert es nur 1 s bis sich auf einer sauberen Oberfläche eine Monolage an Adsorbaten gebildet hat [23]. Bei 10⁻⁹ mbar Basisdruck dauert der Adsorptionsprozess bereits 1000 s.

Die Versuche in dieser Arbeit wurden größtenteils am DAISY-Sol durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt den Aufbau des DAISY-Sols. Für einige Messungen wurde auch das DAISY-Mat benutzt das einen vergleichbaren Aufbau besitzt. Die Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 50 eV und einer Schrittweite von 0.5 eV aufgenommen. Die Detailspektren mit einer Passener-

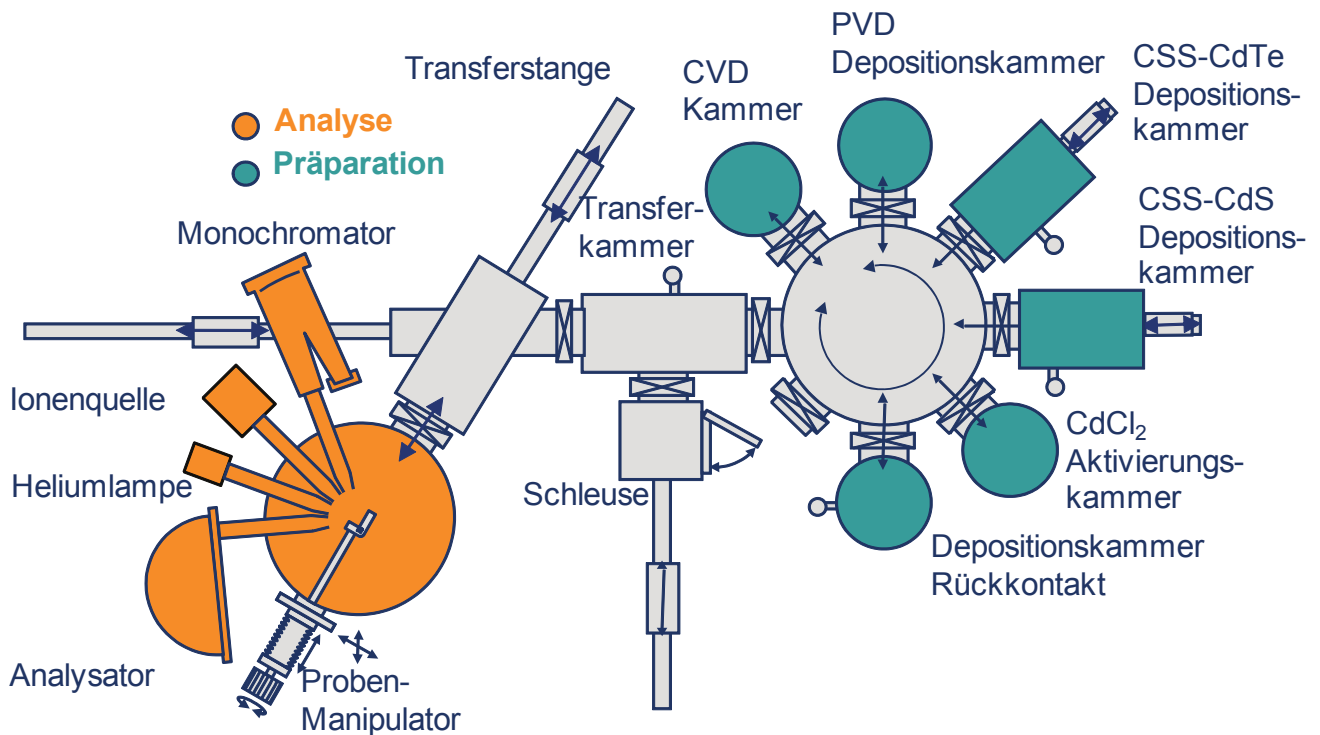


Abbildung 4.4: Darmstädter Integrierten SYstem für Solarzellenforschung [193]. Die Analyse- und Präparationskammer ist über ein Ultrahochvakuumssystem mit den Präparationskammern verbunden.

gie von 10 eV und einer Schrittweite von 0.05 eV. Die Passenergie bestimmt die experimentelle Auflösung, limitiert aber zugleich die erhaltene Intensität.

4.3 Impedanzmessungen

Die elektrischen Messungen wurden mit einem „Impedance Analyzer 4294 A“ von „Agilent“ durchgeführt. Hierfür wurden fertig prozessierte Solarzellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{1-x}S_x Pufferschicht verwendet. Die Standardzelle besitzt eine 50 nm dicke CBD-CdS Schicht und eine 50 nm dicke i-ZnO Schicht als Puffer, die alternative Zelle besitzt eine 20 nm dicke CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schicht und eine 80 nm dicke Zn_{0.75}Mg_{0.25}O Schicht als Puffer. Der restliche Zellaufbau ist identisch und wie in Abbildung 1.1 gezeigt.

Die Kontaktierung erfolgt mittels Goldspitzen auf einer dafür vorgesehenen Probenstation. Die Solarzellen können mit der Hilfe einer Heizung von Raumtemperatur auf 60 °C erhitzt werden. Zur besseren Kontaktierung wurde auf den Molybdän-Rückkontakt Indium aufgebracht.

Es werden frequenzabhängige Messungen von 100 Hz bis 5 MHz mit einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV durchgeführt. Die Messungen wurden für die CdS-Zelle bei Temperaturen von 31 °C, 38 °C und 60 °C gemacht. Für die ZnO_{1-x}S_x-Zellen wurden vergleichbare Temperaturen von 30 °C, 40 °C und 60 °C eingestellt. Bei jeder Temperatur wurden Messungen mit

unterschiedlichen DC-Spannungen durchgeführt. Die DC-Spannung wurde jeweils von 0 V auf -2 V in 0.5 V Schritten variiert. Die Stromrichtung sei wie folgt definiert: Wenn am Frontkontakt ein negatives Potential anliegt und der Rückkontakt geerdet ist, ist dies die Vorwärtsrichtung. Dementsprechend liegt bei der Rückwärtsrichtung ein positives Potential am Frontkontakt an. Die erhaltenen Daten wurden zunächst mittels eines Kramers-Kronig Tests [194] auf nicht-stationäres Verhalten, starke Nichtlinearität und systematische Fehler durch das Messsystem überprüft. Auf eine Beschreibung der Theorie zu dem Test wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [194, 195].

Nach der Überprüfung der Daten wurden diese mit dem Fitprogram „LEVM“ für komplexe, nichtlineare Daten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate an verschiedene Ersatzschaltbilder angepasst. Um eine schlüssige Interpretation der erhaltenen Messwerte zu ermöglichen ist die Wahl des Ersatzschaltbildes physikalisch sinnvoll zu wählen.

Die weiterführenden Messungen bei konstanter Frequenz müssen mit dem einfachen parallelen Ersatzschaltbild (R_p und C_p) interpretiert werden. Diese Messungen sind die C-V und C-V-t Messungen.

Bei den C-V Messungen wurde, mit einer konstanten Frequenz von 50 kHz, einer Wechselspannung von 20 mV und einer konstanten Temperatur, die Gleichspannung von -1 V auf 0.4 V geändert. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe der Mott-Schottky-Auftragung ausgewertet und die Dotierkonzentration der Raumladungszone bestimmt.

Mittels zeitabhängiger Impedanzmessungen (C-V-t) wird das transiente Verhalten der Solarzellen charakterisiert. Hierzu wird ein alternierendes Spannungsprofil der Gleichspannung an die Probe angelegt und zeitgleich die Impedanz gemessen. Die Spannungsschritte werden jeweils 5 min lang gehalten. Die genaue Reihenfolge der Spannungsschritte ist in der Auswertung beschrieben. Die erhaltenen Transienten werden mittels verschiedener theoretischer Ansätze interpretiert und ausgewertet.

Alle Impedanzmessungen wurden im dunklen mit definierter Probertemperatur durchgeführt. Insgesamt wurden 25 Zellen mit CdS Puffer und 20 mit $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer aus unterschiedlichen Abscheidungsserien mittels Impedanzmessungen untersucht. Dabei haben alle Zellen mit dem gleichen Puffermaterial reproduzierbare Ergebnisse gezeigt. Deshalb stammen die in Kapitel 6 besprochenen Ergebnisse beispielhaft von Zelle 10 der Probe 9108202, einer CIGS-Solarzelle mit CBD-CdS Puffer und von Zelle 7 der Probe 9160756, einer CIGS-Solarzelle mit CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer.

Teil II

Ergebnisse und Auswertung



5 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

In diesem Kapitel werden die in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie erhaltenen Ergebnisse aufgezeigt und interpretiert. Hierzu wird zuerst eine Übersicht über die wichtigsten Emissionslinien gegeben. Danach wird, aufgrund der bereits beschriebenen Messbedingungen, eine Fehlerabschätzung durchgeführt. Anschließend wird der Valenzbandversatz für die Grenzflächen zwischen Absorber und verschiedenen Puffern bestimmt. Im quantitativen Teil der Auswertung wird die Zusammensetzung der CIGS- und Puffer-Materialien bestimmt. Abschließend werden aus den ermittelten Daten Banddiagramme erstellt.

5.1 Schichteigenschaften

5.1.1 Oberflächenbeschaffenheit

Die Proben wurden in einem Atomic Force Microscope (AFM) bezüglich ihrer Rauigkeit untersucht. Hierfür wurden an drei zufällig ausgesuchten Stellen $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ große Aufnahmen der Oberfläche gemacht. Es wurde sowohl CIGS als auch Proben mit CdS- und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Puffern auf CIGS mit unterschiedlicher Pufferdicke untersucht. Die Rauigkeit des CIGS ist mit durchschnittlich 120 nm viel größer als die Schichtdicke der Pufferschichten, was zu keinem signifikanten Unterschied der Rauigkeiten des CIGS und den Puffern auf CIGS geführt hat.

5.1.2 Schichtdicken

Zur Berechnung der Schichtdicke aus der Abschwächung der XPS Emissionslinien wird angenommen, dass die Adorbschichten auf den einzelnen Proben die gleichen Dicken besitzen und somit zu der gleichen Abschwächung der Signalintensität führen. Die Schichtdicke wird für die Emissionslinien von $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Ga}2p_{3/2}$ und $\text{Se}3d$ durchgeführt. Aus den vier erhaltenen Werten wird ein Mittelwert gebildet, der der Schichtdicke entspricht. Der Fehler dieser Bestimmung wird nach der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung aus der Abweichung der Einzelwerte zum Mittelwert bestimmt. Die verwendeten mittleren freien Weglängen sind in Tabelle 5.1 angegeben und die verwendete Gleichung (3.12) wurde in Kapitel 3.1.6 eingeführt. Für die $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Puffer wurden die mittleren freien Weglängen von ZnS verwendet. Sobald die Emissionslinien des CIGS nicht mehr detektierbar sind ist davon aus zu gehen, dass eine Schichtdicke von über 10 nm erreicht wurde. Die maximalen Schichtdicken entsprechen den eingesetzten

Schichtdicken in den fertig prozessierten Solarzellen.

Tabelle 5.1: Verwendete mittlere freie Weglängen (IMFP) für die entsprechenden Emissionslinien. Die Energien sind in Elektronenvolt (eV) angegeben und die IMFPs in Nanometern (nm).

Emissionsline	E_{bin}	E_{kin}	imfp_{CdS}	imfp_{ZnO}	imfp_{ZnS}
Ga2p _{3/2}	1118	368.6	1.1	1.0	1.3
Cu2p _{3/2}	932	554.6	1.5	1.3	1.7
In3d _{5/2}	444	1042.6	2.4	2.0	2.7
Se3d	54	1432.6	3.1	2.6	3.4
Quelle	-	-	[196]	[196]	[196]
Bandlücke	-	-	2.4	3.3	3.6
Dichte	-	-	4.8	5.5	4.0

In der Tabelle 5.2 sind die abgeschätzten Dicken d für die CBD-CdS Schichten angegeben. Zusätzlich zu den abgeschätzten Werten sind über Gleichung (3.12) berechnete Schichtdicken d_{damp} aufgelistet. Ab einer Eintauchzeit von 4 min konnten die Emissionslinien des CIGS nicht mehr detektiert werden. Somit ist hier eine Schichtdicke von über 10 nm erreicht. Dies stimmt gut mit den anhand der Eintauchzeit abgeschätzten Schichtdicken überein.

Tabelle 5.2: Dickenvariation der CBD-CdS Schicht. Die Dickenwerte d sind vom ZSW abgeschätzt, die Dickenwerte d_{damp} wurden wie in 3.1.6 beschrieben aus der Abschwächung der Intensitäten für die Emissionslinien des Substrates bestimmt und deren Unsicherheit Δd_{damp} abgeschätzt. Falls nicht anders beschriftet sind alle Angaben in Nanometern [nm].

t [min]	d	d_{damp}	Δd_{damp}
0	0	0.00	0
0.01	0.1 - 1	0.30	0.18
1	1 - 3	1.24	0.25
3	5 - 10	5.77	0.38
4	10 - 20	-	-
10	50	-	-

In Tabelle 5.3 sind die abgeschätzten Dicken d der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schichten aufgrund der variierten Eintauchzeit t angegeben. Die Schichtdicken der Schichten ohne Seed Layer sind im Vergleich zu den abgeschätzten Schichtdicken d_{damp} um einen Faktor 5 zu klein. Dies ist auf eine inhomogenes Aufwachsen der Schichten zurück zu führen. Hierbei spielt die Kornorientierung des CIGS eine wichtige Rolle, sodass auf $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ orientierten Körnern das Puffermaterial gut und auf $\langle 221 \rangle$ orientierten Körnern das Puffermaterial nur sehr langsam im Vergleich zu den anderen Orientierungen aufwächst [197]. Dies führt zusammen mit der langsamen Aufwachsgeschwindigkeit von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} im Vergleich zu CBD-CdS [198] für geringe Eintauchzeiten zu einer nicht geschlossenen Pufferschicht. Durch die geringere Abschwächung

der CIGS Emissionslinien bei einem unvollständig bedeckten CIGS-Absorber resultiert eine zu dünne Schichtdicke. Die CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schichten mit Seed Layer zeigen durch den Seed Layer-Prozess geschlossene Schichten mit höheren Schichtdicken.

Tabelle 5.3: Dickenvariation der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schichten mit und ohne Seed Layer (SL). Die Dickenwerte d sind vom ZSW abgeschätzt, die Dickenwerte d_{damp} wurden wie in 3.1.6 beschrieben aus der Abschwächung der Intensitäten für die Emissionslinien des Substrates bestimmt und deren Unsicherheit Δd_{damp} abgeschätzt. Falls nicht anders beschriftet sind alle Angaben in Nanometern [nm].

t [min]	d	d_{damp}	Δd_{damp}	$d_{\text{damp}}^{\text{SL}}$	$\Delta d_{\text{damp}}^{\text{SL}}$
0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.1 - 1	0.10	0.11	0.05	0.09
2	1 - 3	0.36	0.17	0.25	0.18
5	5 - 10	2.14	0.52	2.58	0.87
7	10-15	2.94	1.13	3.28	1.12
12	15-20	-	-	4.01	1.76
15	20	4.72	1.97	9.84	-
20	25	-	-	17.44	-

In Tabelle 5.4 sind die abgeschätzten Dicken d der gesputterten Schichten aufgrund der bestimmten Sputterraten aufgelistet. Zusätzlich zu den abgeschätzten Werten sind über Gleichung (3.12) berechnete Schichtdicken d_{damp} und aus REM-Messungen bestimmte Schichtdicken aufgelistet. Die erhaltenen Schichtdicken für die gesputterten Proben sind für alle Proben größer 10 nm. Die gesputterten Proben wurden mit einer Sputterraten von ungefähr 36 nm/min abgeschieden [93]. Dies führt zu einer sehr hohen Ungenauigkeit bei der Schichtdickenbestimmung bei kleinen Zeiten, was bei Betrachtung der Variation der Schichtdicken im Bereich 1 bis 5 nm angestrebter Schichtdicke deutlich wird. Die mittels REM-Aufnahmen ermittelten Schichtdicken zeigen einen relativ großen Fehler. Dies ist auf die Abhängigkeit der REM-Messung von einer geraden Bruchkante und einer senkrechten Draufsicht auf diese zurück zu führen. Insgesamt weichen die abgeschätzten Schichtdicken teilweise deutlich, besonders für CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6}, von den gemessenen Schichtdicken ab. Dies ist jedoch für die weitere Betrachtung in den Grenzflächenexperimenten nicht kritisch, da hier nur eine ansteigende Schichtdicke benötigt wird. Die Auswertung der nicht geschlossenen CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schichten kann ohne die mittels des Seed Layer-Prozesses hergestellten Proben nicht durchgeführt werden.

5.1.3 Tiefe des Sputtergrabens am Ende eines Sputtertiefenprofils

In Tabelle 5.5 sind, mittels der abgeschätzten Schichtdicke d und der zugehörigen Sputterzeit t , die bei der maximalen Sputterzeit t_{max} erreichten Sputtertiefen des Sputtergrabens d_{max} berechnet worden. Die Sputterzeit t wurde hierbei aus den Sputterprofilen als die Zeit, bei der

Tabelle 5.4: Dickenvariation der RF-ZnO_{1-x}S_x Schichten. Die Dickenwerte d sind vom ZSW abgeschätzt, die Dickenwerte d_{damp} wurden wie in 3.1.6 beschrieben aus der Abschwächung der Intensitäten für die Emissionslinien des Substrates bestimmt und deren Unsicherheit Δd_{damp} abgeschätzt. Alle Angaben sind in Nanometern [nm].

d	$d_{\text{damp}}^{\text{ZnO8S2}}$	$\Delta d_{\text{damp}}^{\text{ZnO8S2}}$	$d_{\text{damp}}^{\text{ZnS1}}$	$\Delta d_{\text{damp}}^{\text{ZnS1}}$	$d_{\text{damp}}^{\text{ZnS2}}$	$\Delta d_{\text{damp}}^{\text{ZnS2}}$	$d_{\text{damp}}^{\text{ZnO5S5}}$	$\Delta d_{\text{damp}}^{\text{ZnO5S5}}$
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00
1	1.50	0.30	1.62	0.22	2.84	0.26	1.21	0.06
2	2.30	0.21	2.69	0.37	4.25	0.23	1.71	0.11
3	3.07	0.10	4.01	0.36	5.26	0.17	2.63	0.07
5	6.02	1.26	6.28	0.52	8.11	0.14	3.03	1.50
10	9.23	0.40	9.13	0.15	-	-	6.48	0.82
25	13.76	0.31	9.76	-	-	-	14.18	-
REM 25	20.49	9.98	21.42	15.35	23.34	3.03	19.85	3.48

die Intensität auf die Hälfte abgefallen ist, bestimmt. Es wurde eine konstante Sputterrate in der Puffer- und der CIGS-Schicht angenommen. Außerdem wurde davon ausgegangen, dass kein präferiertes Sputtern einzelner Spezies statt findet. Die erreichten Tiefen des Sputtergrabens sind hierbei kleiner als die Oberflächenrauigkeit des CIGS Substrates. Die aus Tabelle 5.5 errechneten Sputterraten betragen in etwa 1.0 ± 0.5 nm/min.

Tabelle 5.5: Parameter der Sputtertiefenprofile. Mit der abgeschätzten Schichtdicke d und der zugehörigen Sputterzeit t wurde die bei der maximalen Sputterzeit t_{max} erreichte Tiefe des Sputtergrabens d_{max} berechnet. Zusätzlich ist die Energie der Sputterionen angegeben.

Probe	Beschreibung	d [nm]	t [s]	t_{max} [s]	d_{max}	E [keV]
9226962	CIGS	2400	179190	179190	2400	1
9227156	CBD-CdS	50	2091	6885	165	1
9227033	CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6}	10	982	5580	57	1
9218524	CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} SL	35	4632	5893	45	0.5
9274403	CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6}	10	1934	5041	26	0.5
9274331	CBD-ZnO _{0.4} S _{0.6} geheizt	10	1966	5041	26	0.5
9185531	RF-ZnO _{0.45} S _{0.55}	20	2474	5700	46	1
9185566	RF-ZnO _{0.5} S _{0.5}	20	1936	3601	37	0.5
9185638	RF-ZnO _{0.8} S _{0.2}	20	2852	3100	22	0.5

5.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Übersichtsspektren von CIGS, CBD-CdS und CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Positionen der charakteristischen Emissionslinien und der Auger-Banden sind eingezeichnet. Bei allen drei Übersichtsspektren sind Verunreinigungen durch Adsorbate aus der Luft in Form von Kohlenwasserstoffen (C1s bei 285 eV) und Sauerstoff (O1s bei 531 eV) aus adsorbier-

tem Wasser und Hydroxiden zu sehen. Es wurden keine weiteren Verunreinigungen detektiert. Sowohl im CIGS als auch im CBD-CdS ist die 1s Emissionslinie von Natrium bei 1071 eV zu erkennen. Das Natrium stammt aus dem Glassubstrat und diffundiert während der Absorberabscheidung in diesen. Eine Detektion von Na1s in dicken CBD-CdS Schichten deutet darauf hin, dass das Natrium auch durch das Puffermaterial diffundiert.

Zur weiteren Auswertung wurden jeweils die intensivsten Emissionslinien der einzelnen Elemente, sprich Se3d, S2p, C1s, Cd3d_{5/2}, In3d_{5/2}, Zn_{LMM}, O1s, Cu2p_{3/2}, Zn2p_{3/2}, Na1s und Ga2p_{3/2} mit erhöhter Auflösung gemessen.

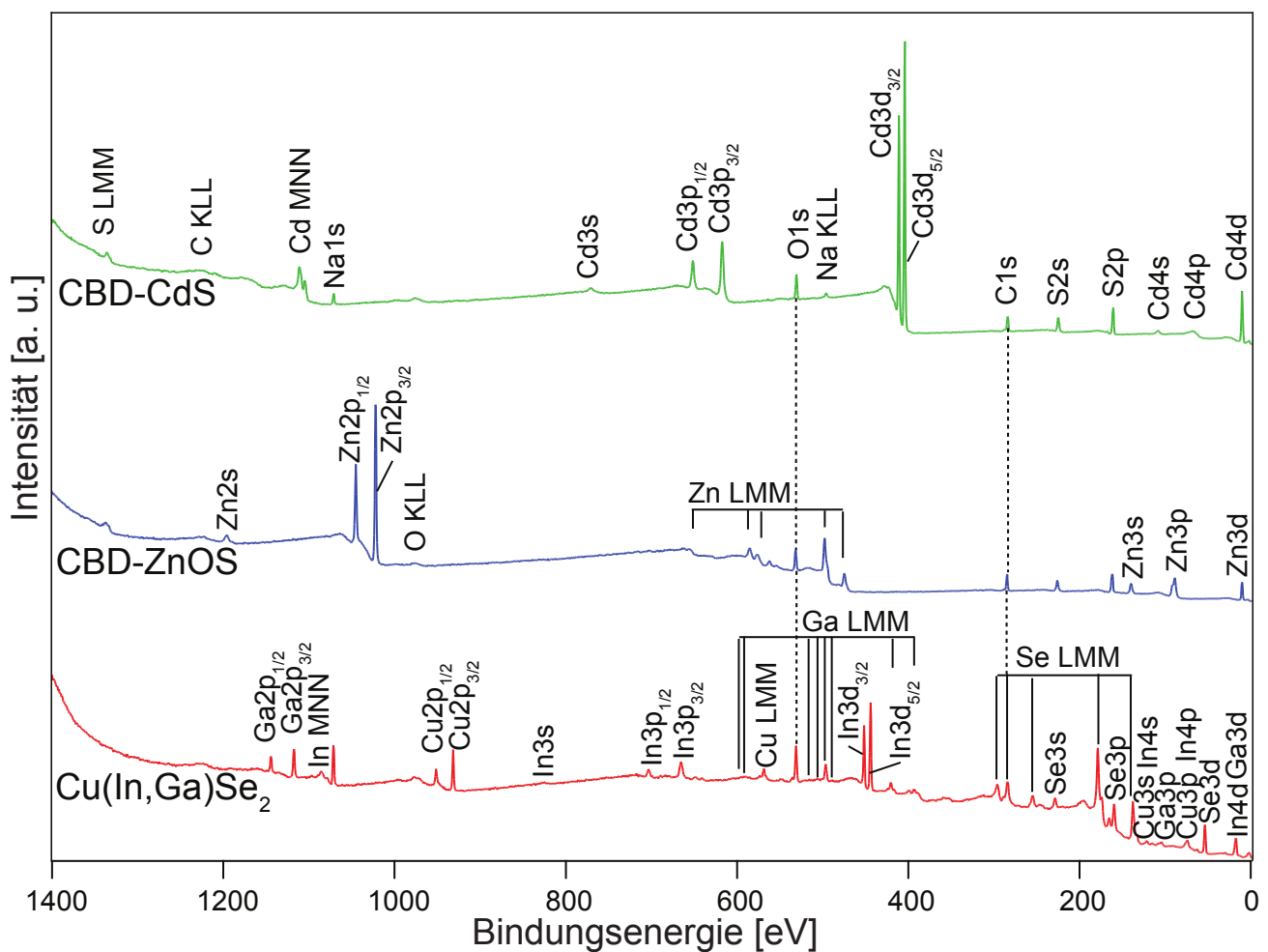


Abbildung 5.1: Übersichtsspektren von CIGS (unten), CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} (mitte) und CBD-CdS (oben) mit eingezeichneten Emissionslinien der einzelnen Elemente der Verbindungshalbleiter und der gemessenen Adsorbate (in Form von Wasser und Kohlenwasserstoffen). Das detektierte Natrium stammt aus dem Glassubstrat.

5.3 Bestimmung der Valenzbandmaxima

Die nachfolgende Betrachtung ist notwendig, da kein Selen „capping“ [192] bzw. keine in-situ Präparation mit anschließender XPS Messung möglich war, und die Proben Adsorbate in Form von Kohlenwasserstoffen und Hydroxyden bzw. Wasser aufweisen. Zur Abschätzung des dabei gemachten Fehlers, werden die ermittelten Bindungsenergien für die einzelnen Emissionslinien mit Daten aus der Literatur von in-situ Proben [55] verglichen.

5.3.1 CIGS

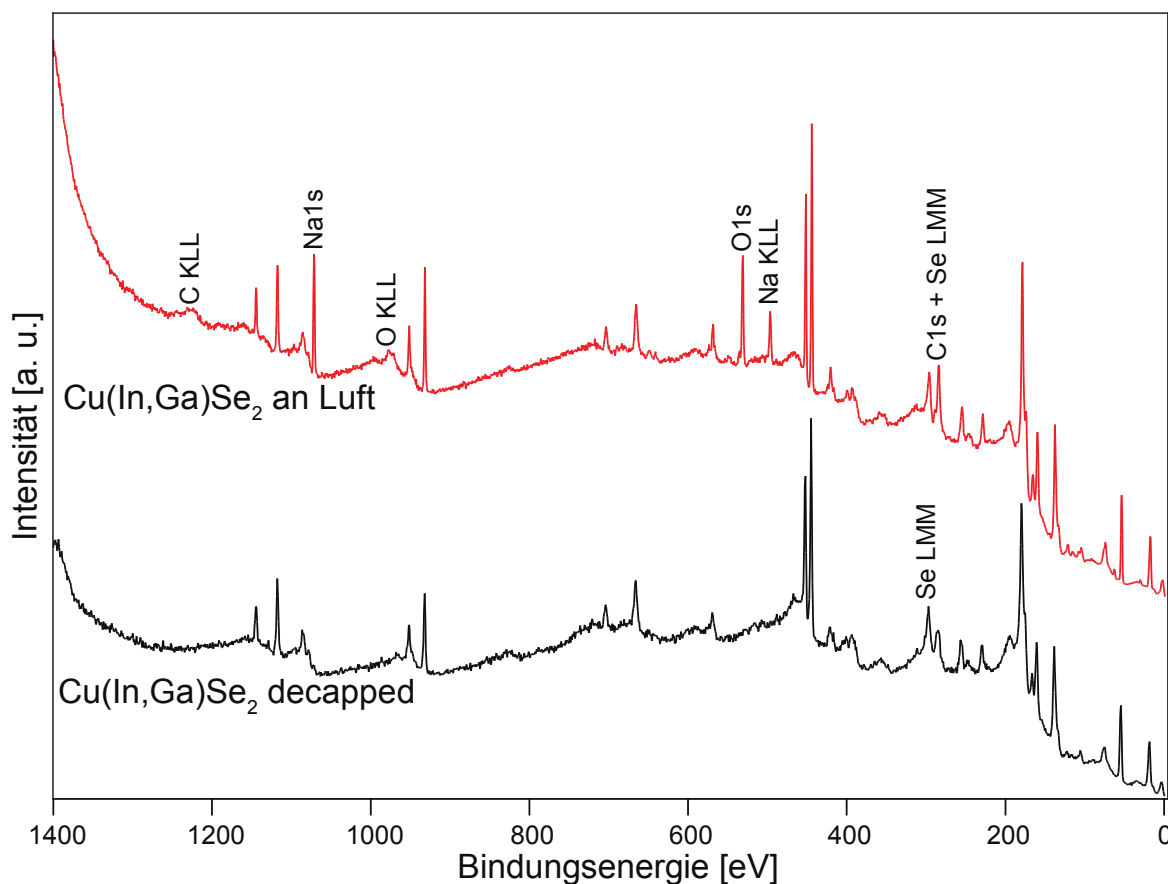


Abbildung 5.2: Übersichtsspektren von CIGS einer decappten CIGS-Schicht ohne Adsorbate (unten) und mit Adsorbaten in Form von Kohlenwasserstoffen und Wasser (oben). Der unterschiedliche Natriumgehalt ist auf die längere Lagerung der an Luft gelagerten Probe zurück zu führen.

In Abbildung 5.2 sind zwei Übersichtsspektren von CIGS Proben dargestellt. Das untere Spektrum zeigt ein Übersichtsspektrum einer Probe ohne Adsorbate, welches direkt nach dem Entfernen der Se-Schutzschicht gemessen wurde. Durch die geringere Lagerzeit der in-situ Probe im Vergleich zur Probe, die an Luft gelagert wurde, ist an der Oberfläche der in-situ Probe

kein Natrium vorhanden. Die Konzentration des Natriums an der Oberfläche der CIGS-Schicht befindet sich unterhalb der Nachweisgrenze. Somit ist im Spektrum keine Emissionslinie des Natriums zu erkennen. Im oberen Übersichtsspektrum, dem einer an Luft gelagerten Probe, sind die Adsorbate auf der Oberfläche in Form von O1s und C1s deutlich zu erkennen. Wobei die Emissionslinie von C1s mit der Augerlinie von Se_{LMM} überlagert. Die Messung wurde nach mehreren Tagen Lagerzeit durchgeführt, was die im Vergleich zum ersten Übersichtsspektrum relativ intensive Emissionslinie des Natriums erklärt. In den nachfolgenden Tabellen 5.6, 5.7 und 5.8 sind die gemessenen Bindungsenergien, der intensivsten Emissionslinien der einzelnen Elemente im Vergleich zu den Literaturdaten [55] dargestellt.

Tabelle 5.6: Gegenüberstellung der Bindungsenergieunterschiede (Rumpfniveau - Valenzbandmaxima) von gemessenen Proben und Literaturwerten [55] von CIGS. Alle Werte sind in eV und beziehen sich auf das angegebene Valenzbandmaximum.

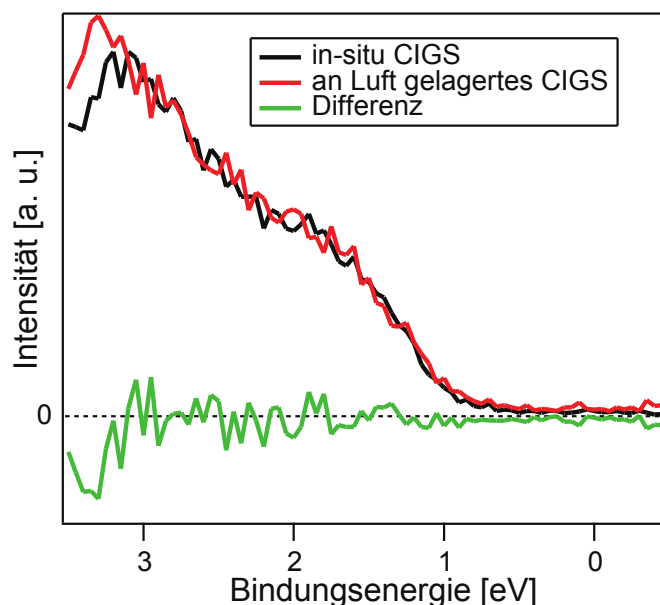
Probe	Behandlung	Cu2p _{3/2}	In3d _{5/2}	Ga2p _{3/2}	Se3d
9182824	an Luft	931.73	444.11	1117.36	53.56
9185427	an Luft	931.55	444.09	-	53.66
9226962	an Luft	931.73	444.18	1117.34	53.62
9226129	an Luft	931.71	444.17	1117.36	53.60
9218591	an Luft	931.89	444.24	1117.44	53.71
9185427	an Luft	931.93	444.30	-	53.59
9289306	an Luft	931.77	444.34	1117.41	53.59
9303155	an Luft	931.72	444.07	1117.24	53.99
9289621	an Luft	931.71	444.29	1117.40	53.70
9226591	an Luft	931.70	444.28	1117.19	53.68
Ø	an Luft	931.74	444.21	1117.34	53.67
9226129	gesputtert	932.16	444.46	1117.34	54.00
9226962	gesputtert	932.16	444.47	1117.35	54.05
9274331	gesputtert	932.36	444.63	1117.62	54.08
9274403	gesputtert	932.20	444.45	1117.43	54.03
9185566	gesputtert	932.27	444.51	1117.41	53.70
9185638	gesputtert	932.20	444.47	1117.47	53.93
921824	gesputtert	932.33	444.58	1117.46	54.08
9227156	gesputtert	932.27	444.48	1117.58	54.10
9185531	gesputtert	932.29	444.49	1117.60	54.01
9227033	gesputtert	932.48	444.60	1117.69	54.32
Ø	gesputtert	932.27	444.51	1117.50	54.03
[55]	UHV	931.51	444.18	1117.10	53.51
Differenz	UHV - an Luft	0.23	0.03	0.24	0.16
Differenz	UHV - gesputtert	0.76	0.33	0.40	0.52

Die in Tabelle 5.6 aufgelisteten Daten für die Emissionslinien von CIGS zeigen für die an Luft gelagerten Proben eine geringere Abweichung zu den UHV Proben, als die gesputterten Proben. Eine Erklärung der Abweichung zu den Literaturdaten ist, im Fall der an Luft gelagerten Pro-

ben, durch eine Streckung der Bindungsenergieskala zu erklären. Die gesputterten CIGS Proben zeigen für die Emissionslinien von $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Ga}2p_{3/2}$ und $\text{Se}3d$ eine deutliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien von 0.3 bis 0.4 eV im Vergleich zu den an Luft gelagerten Proben.

Bei einem Valenzbandmaximum von 0.82 eV für die Literaturdaten liegt eine Typinversion von p- zu n-Typ CIGS an der Oberfläche des CIGS vor. Dies wurde bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben nicht beobachtet, da die CIGS Proben ein maximales Valenzbandmaximum von 0.52 eV aufweisen und somit immer eher p-Typ sind.

Abbildung 5.3: Vergleich zweier Valenzbandspektren von einer in-situ CIGS Probe (schwarz) und einer an Luft gelagerten CIGS Probe (rot, 9185427). Beide Proben wurden am DAISY-Mat gemessen. Die Intensität der an Luft gelagerten Probe wurde um den Faktor 2 vergrößert und um 0.6 eV auf der Bindungsenergieachse zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das Differenzspektrum der beiden Graphen ist in grün eingefügt.



Der Einfluss der Adsorbate auf die Position des Valenzbandmaximums wird im folgenden durch ein Differenzspektrum zwischen dem Valenzbandmaximum einer in-situ CIGS Probe (Valenzbandmaximum bei 0.88 eV) und einer an Luft gelagerten CIGS Probe (Valenzbandmaximum bei 0.3 eV) mit Hilfe von Abbildung 5.3 besprochen. Beide Proben wurden im DAISY-Mat gemessen. Bei dem Vergleich der Valenzbandspektren wurde das Spektrum der an Luft gelagerten Probe durch Verschieben auf der Bindungsenergieachse und dem skalieren der Intensität so angepasst, dass es dem Spektrum der in-situ Probe entspricht. Hierfür wurde das Spektrum der an Luft gelagerten Probe um 0.6 eV auf der Bindungsenergieachse nach links verschoben und dessen Intensität so skaliert, dass beide Spektren übereinander liegen und das Differenzspektrum der beiden Spektren eine Minimale Abweichung von null aufweist. Der Betrag der Verschiebung auf der Bindungsenergieachse entspricht hierbei der Differenz der beiden Valenzbandmaxima. Das Differenzspektrum zeigt bis zu einer Bindungsenergie von 3 eV eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren. Daraus folgt, dass sich durch die Lagerung an Luft die Position des Valenzbandmaximums ändert. Dies wurde auch an anderen Proben, die am DAISY-Sol gemessen wurden, beobachtet.

5.3.2 CdS

Die Bindungsenergien der Emissionslinien der CdS-Proben zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur. Durch den Sputtervorgang beim Sputtertiefenprofil wurde keine Änderung der Bindungsenergien festgestellt. Der Sputtervorgang induziert bei CdS keine Verschiebung der Bindungsenergien, was bereits in der Literatur bei Sputtertiefenprofilen von CdS auf CdTe beobachtet wurde [199].

Tabelle 5.7: Gegenüberstellung der Bindungsenergiedifferenzen (Rumpfniveau - Valenzbandmaxima) der intensivsten Emissionslinien von CdS und Literaturwerten [55]. Alle Werte sind in eV und beziehen sich auf das Valenzbandmaximum.

Probe	Behandlung	Cd3d _{5/2}	S2p	VBM
9227156	an Luft	403.41	159.79	1.51
9227156	gesputtert	403.56	159.90	1.55
[55]	UHV	403.48	159.90	-
Differenz	UHV - an Luft	-0.08	-0.11	-
Differenz	UHV - gesputtert	0.07	0.00	-

5.3.3 ZnO_{1-x}S_x

Die ZnO_{1-x}S_x Proben zeigen eine Änderung der Bindungsenergie der Zn2p_{3/2} Emissionslinie je nach Zusammensetzung. Für die Emissionslinien des an Luft gelagerten reinen ZnS ist keine Abweichung vom Literaturwert zu erkennen. Die RF-ZnO_{0.95}S_{0.05} Probe zeigt für die Daten an Luft eine gute Übereinstimmung in der O1s Emissionslinie mit ZnO. Die Zn2p_{3/2} Emissionslinie liegt jedoch bei zu hohen Werten, was vermutlich aufgrund des restlichen Schwefelgehalts der Fall ist. Die Proben mit einer Zusammensetzung x zwischen 0 und 1 besitzen für die Emissionslinie von Zn2p_{3/2} Bindungsenergien, die zwischen den Werten von ZnO und ZnS liegen. Die Emissionslinie von S2p ändert sich durch Lagerung an Luft im Vergleich zu den in-situ Proben kaum. Als Folge des Sputterns ist eine Verschiebung der Bindungsenergien zu beobachten.

5.3.4 Diskussion

Eine Erklärung für die betrachteten Unterschiede der an Luft gelagerten Proben zu den in-situ Proben, ist auf eine Oxidation der Proben zurück zu führen. Eine Oxidation der Probe ist als eine hochenergetische Schulter in den Emissionslinien der einzelnen Elemente zu erkennen. Diese zusätzlichen Schultern können jedoch auch auf andere Effekte zurück geführt werden. Eine genaue Aussage über die Oxidation der Proben kann somit nur über die Betrachtung der Auger-Linien gemacht werden. Die Betrachtung der Auger-Linien von Gallium und Indium ergab nach

Tabelle 5.8: Gegenüberstellung der Bindungsenergie differenzen (Rumpfniveau - Valenzbandmaxima) von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Proben und Literaturwerten von ZnO [95] und ZnS [55]. Außer der Zusammensetzung x von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ sind alle Werte in eV und beziehen sich auf das Valenzbandmaximum.

Probe	Behandlung	Spezies	x	Zn2p _{3/2}	O1s	S2p	VBM
[95]	UHV	ZnO	0	1018.55	527.40	-	-
9289656	an Luft	RF-ZnO _{0.95} S _{0.05}	0.05	1019.01	527.38	-	3.28
9289656	gesputtert	RF-ZnO _{0.95} S _{0.05}	0.05	1018.88	527.65	-	2.94
9185635	an Luft	RF-ZnO _{0.5} S _{0.5}	0.55	1019.97	528.04	159.80	2.13
9218524	an Luft	CBD-ZnOS SL	0.65	1020.33	529.95	160.14	1.92
9277033	gesputtert	CBD-ZnOS	0.65	1020.21	529.53	160.08	1.62
9227033	an Luft	CBD-ZnOS	0.68	1020.33	528.05	160.04	1.92
9289218	an Luft	RF-ZnS	1	1020.19	-	160.07	1.8
9289218	gesputtert	RF-ZnS	1	1020.51	-	160.405	1.49
[55]	UHV	ZnS	1	1020.17	-	160.20	-

Lagerung an Luft eine Oxidation des Galliums in CIGS und keine Oxidation von Indium. Durch Sputterdeposition von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Filmen mit hohem Sauerstoffgehalt, bei denen eine Oxidation des CIGS erwartet wird, wurde eine Oxidation von Indium und eine stärkere Oxidation von Gallium im Vergleich zur an Luft gelagerten Probe nachgewiesen [93].

Die durch Lagerung an Luft verursachte Änderung der Bindungsenergie ist, bei Vergleich der Daten vom DAISY-Sol mit Daten aus UHV Experimenten (am DAISY-Mat), auf maximal 0.24 eV bestimmt worden und hängt mit den verwendeten Messsystemen zusammen. Hierbei weisen die Emissionslinien von Cd3d_{5/2}, In3d_{5/2} und Zn2p_{3/2} eine geringe Abweichung von den Literaturdaten auf, die im Bereich der Messgenauigkeit von 50 meV liegt. Ein Vergleich von an Luft gelagerten Proben und in-situ Proben erscheint somit zulässig.

5.4 Quantitative Analyse der Zusammensetzung

5.4.1 Intensitäten der Rumpfniveaus

In Tabelle 5.9 sind die mittels XPS bestimmten Zusammensetzungen an der Oberfläche der CIGS-Absorberschichten aufgelistet. Die Proben wurden alle an Luft gelagert und weisen daher Adsorbatschichten an der Oberfläche auf. Zur Bestimmung der Zusammensetzungen wurden nur die Emissionslinien von Ga2p_{3/2}, Cu2p_{3/2}, In3d_{5/2} und Se3d berücksichtigt. Die erhaltenen Werte entsprechen den Literaturwerten für kupferarme CIGS-Oberflächen [55] die der Defektphase Cu(In,Ga)₃Se₅ zugeordnet werden können. Das Verhältnis von Cu zu (Ga+In), dem sogenannten CGI, beträgt für die Cu(In,Ga)Se₂ Phase 50 % und für die Cu(In,Ga)₃Se₅ Phase 33 %. Ein höheres Verhältnis von Ga zu (Ga+In), dem sogenannten GGI, entspricht einer

höheren Bandlücke des CIGS-Absorbers.

Tabelle 5.9: Zusammensetzungen der Oberfläche des CIGS-Absorbers in Prozent [%].

Probe	Cu	In	Ga	Se	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga+In}}$	$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga+In}}$
9226962	12	27	9	52	32	24
9226129	12	27	8	53	34	23
9218591	13	25	8	53	39	24
9175966	13	25	9	53	38	27
9182744	13	26	9	52	37	26
9289306	9	30	6	55	25	17
9303155	13	26	8	53	38	24
9289621	11	28	7	54	31	20
9226591	11	28	9	52	30	24
Ø	12	27	8	53	34	23
[55]	11	26	9	54	31	26

Bei der Bestimmung der Zusammensetzung mittels XPS ist zu beachten, dass es für Filme mit Schichtdicken im Bereich der Austrittstiefe der Photoelektronen und darunter zu unterschiedlichen Ergebnissen für die gemessene und die tatsächliche Zusammensetzung kommt, wenn nur die ASFs oder Ionisationsquerschnitte berücksichtigt werden. Dieser Fehler resultiert aus dem unterschiedlichen Verlauf der Intensitäten in Abhängigkeit der Schichtdicke für unterschiedliche Austrittstiefen. Dies soll in Abbildung 5.4 verdeutlicht werden. Hierbei wird die vereinfachte Gleichung (5.2) zur Abschätzung der detektierten Stoichiometrien der einzelnen Substratemissionen beim Substratwachstum bzw. Gleichung (5.1) zur Abschätzung der Abschwächung der detektierten Stoichiometrien der Substratemissionen bei Filmwachstum auf dem Substrat angenommen und Faktoren wie die Oberflächenrauigkeit und die Wechselwirkung zwischen den Atomen werden nicht berücksichtigt.

$$I_{\text{Film}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)\right) \cdot \text{ASF} \quad (5.1)$$

$$I_{\text{Substrat}} = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \cdot \text{ASF} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.4 (links) ist der Fall gezeigt, in dem die CIGS-Schicht von 0 nm auf eine Schichtdicke von 15 nm anwächst. Hierbei wird die reale Stoichiometrie von $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ erst bei einer Schichtdicke von 15 nm detektiert, da die Intensität der Se3d Emissionslinie aufgrund der hohen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen unterschätzt wird. Unter einer Schichtdicke von 5 nm weichen auch die detektierte Stoichiometrie, die mittels der Emissionslinien von Ga2p_{3/2}, Cu2p_{3/2} und In3d_{5/2} bestimmt wurden deutlich von der realen Stoichiometrie ab. Dies führt bei kleinen Schichtdicken zu einer Überschätzung des Kupfergehaltes im Vergleich

zum Indium- und Galliumgehalt. Die in dieser Arbeit untersuchten CIGS-Schichten besitzen eine Schichtdicke von über $2\text{ }\mu\text{m}$ und zeigen diesen Effekt somit nicht. Er ist aber bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Pufferschichten von Bedeutung, weshalb die Bestimmung der Zusammensetzung bei den Pufferschichten immer an dicken, sprich 20 - 50 nm Schichten durchgeführt wurde.

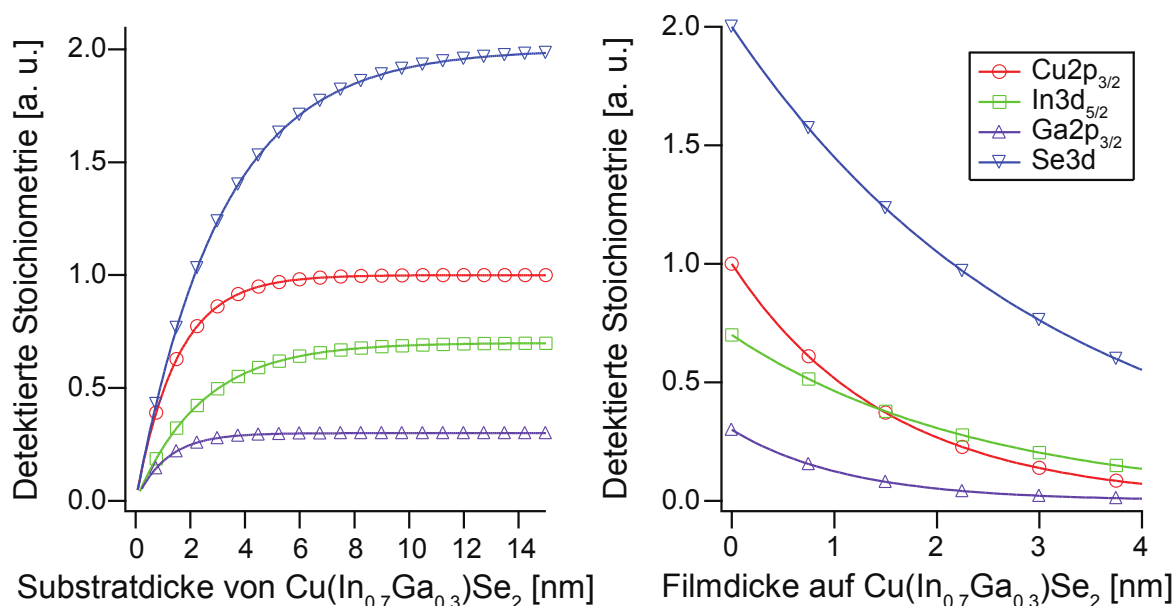


Abbildung 5.4: Verlauf der detektierten Stoichiometrien der einzelnen Emissionslinien für das Wachstum einer $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ Schicht (links) und der Verlauf der detektierten Stoichiometrien einer $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ Schicht beim Wachstum eines CdS Films auf der CIGS-Schicht (rechts).

Die Abschwächung der Emissionslinien des CIGS-Substrates durch einen auf die Oberfläche aufgetragenen Film oder Adsorbate sorgt ebenfalls für eine fehlerhafte Bestimmung der Stoichiometrie. In Abbildung 5.4 (rechts) wird dies für CdS auf CIGS betrachtet. Hierbei werden die Emissionslinien mit kleinen mittleren freien Weglängen wie $\text{Ga}2p_{3/2}$ und $\text{Cu}2p_{3/2}$ stärker abgeschwächt als die Emissionslinien von $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Se}3d$. Es resultiert eine Unterschätzung des Kupfergehalts. Die Ergebnisse anderer Schichten wie $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ oder einer Adsorbatschicht zeigen qualitativ die gleichen Ergebnisse wie die der CdS-Schicht.

Eine einfache Abschätzung der Adsorbatdicke ergibt für den Vergleich einer in-situ Probe und einer an Luft gelagerten Probe eine maximale Adsorbatdicke von unter 2 nm. Durch diese Adsorbatschicht auf dem CIGS kommt es zu einer Unterschätzung des Kupfergehaltes um bis zu 25 % bei einer Adsorbatdicke von 2 nm. Dies bedeutet, dass die Oberflächen der betrachteten CIGS-Schichten eine höhere Kupferkonzentration enthalten als gemessen.

Die mit der gleichen Vorgehensweise bestimmte Zusammensetzung für CBD-CdS der Probe 9227156 ergibt 55 % Cd und 45 % S. Diese Übergewichtung des Cadmiumgehalts ist ein systematischer Fehler, der typisch für das Messsystem DAISY-Sol zu sein scheint. Die wahrschein-

lichste Ursache hierfür ist die Verwendung von atomarer Sensitivitätsfaktor (ASF)s, die nicht speziell für das Messsystem bestimmt wurden.

Die Bestimmung der Zusammensetzung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ist für die an Luft gelagerten Proben nicht möglich, da die Emissionslinie von adsorbiertem Wasser und Hydroxiden mit der Emissionslinie des Sauerstoffs aus dem $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ überlagern und es so zu einer Überschätzung des Sauerstoffgehaltes im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ kommt. Zur Abschätzung der Zusammensetzung der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer werden deshalb mittels Argon-Ionen gesputterte Proben bzw. der Auger Parameter verwendet. Die Ergebnisse der Bestimmung der Zusammensetzung für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Schichten sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

5.4.2 Auger Parameter

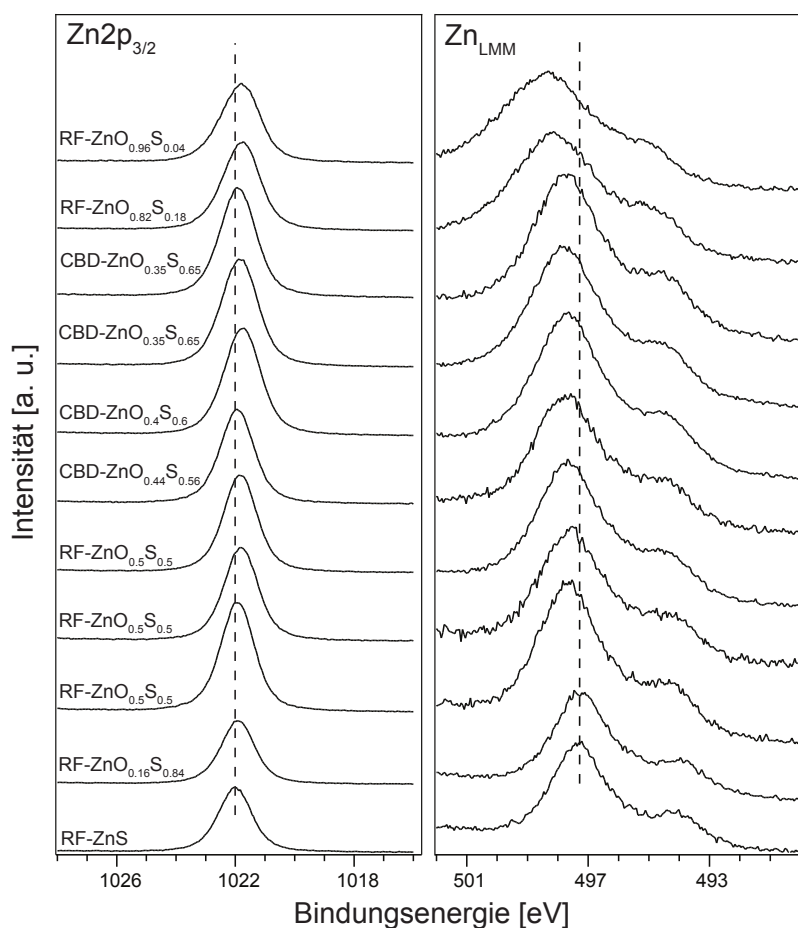


Abbildung 5.5: Detailspektren von $\text{Zn}2p_{3/2}$ und Zn_{LMM} für die Bestimmung des Auger Parameters von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Proben mit verschiedenen Zusammensetzungen. Die Zusammensetzung ändert sich von oben nach unten zu immer schwefelhaltigeren Verbindungen. Die Proben wurden vor der Messung mit Ar-Ionen gesputtert. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt verschiebt sich die $\text{Zn}2p_{3/2}$ Emissionslinie zu niedrigeren Bindungsenergien und die Zn_{LMM} Emissionslinie zu höheren Bindungsenergien.

In Abbildung 5.5 sind die Detailspektren der $\text{Zn}2p_{3/2}$ und Zn_{LMM} Emissionslinien zur Bestimmung des Auger Parameters gezeigt. Mit steigendem Sauerstoffgehalt verschiebt sich die $\text{Zn}2p_{3/2}$ Emissionslinie zu niedrigeren Bindungsenergien und die Zn_{LMM} Emissionslinie zu höheren Bindungsenergien. Da der Wert der kinetischen Energie der Auger Linie in den Auger Parameter einfließt und die kinetische Energie kleiner wird, wenn die Bindungsenergie größer wird, verschiebt sich der Auger Parameter mit zunehmendem Sauerstoffgehalt zu kleineren Wer-

ten.

Abbildung 5.6 zeigt vergleichend an Luft gelagerte Proben und mittels Sputtern behandelte Proben mit unterschiedlichen Schwefelgehalten. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben ändern sich bei hohen Schwefelgehalten größer 50 % die Positionen der Emissionslinien von $\text{Zn}2p_{3/2}$ und Zn_{LMM} durch das Sputtern nicht. Ab einem Sauerstoffgehalt von 82 % ist eine deutliche Verschiebung der $\text{Zn}2p_{3/2}$ und der Zn_{LMM} Emissionslinie zu niedrigeren Bindungsenergien durch den Sputtervorgang zu erkennen. Da die Verschiebung in beiden Emissionslinien jedoch nahezu identisch ist, führt diese zu keiner signifikanten Änderung des Auger Parameters. Bei hohen Sauerstoffgehalten sollte jedoch auf die Betrachtung der ungesputterten Proben verzichtet werden, da diese einen großen Anteil an, an der Oberfläche befindlichen, Sulfaten aufweisen. Der Auger Parameter von Zinksulfat liegt unter dem von ZnO , was zu einer Überschätzung des Sauerstoffgehaltes führen kann.

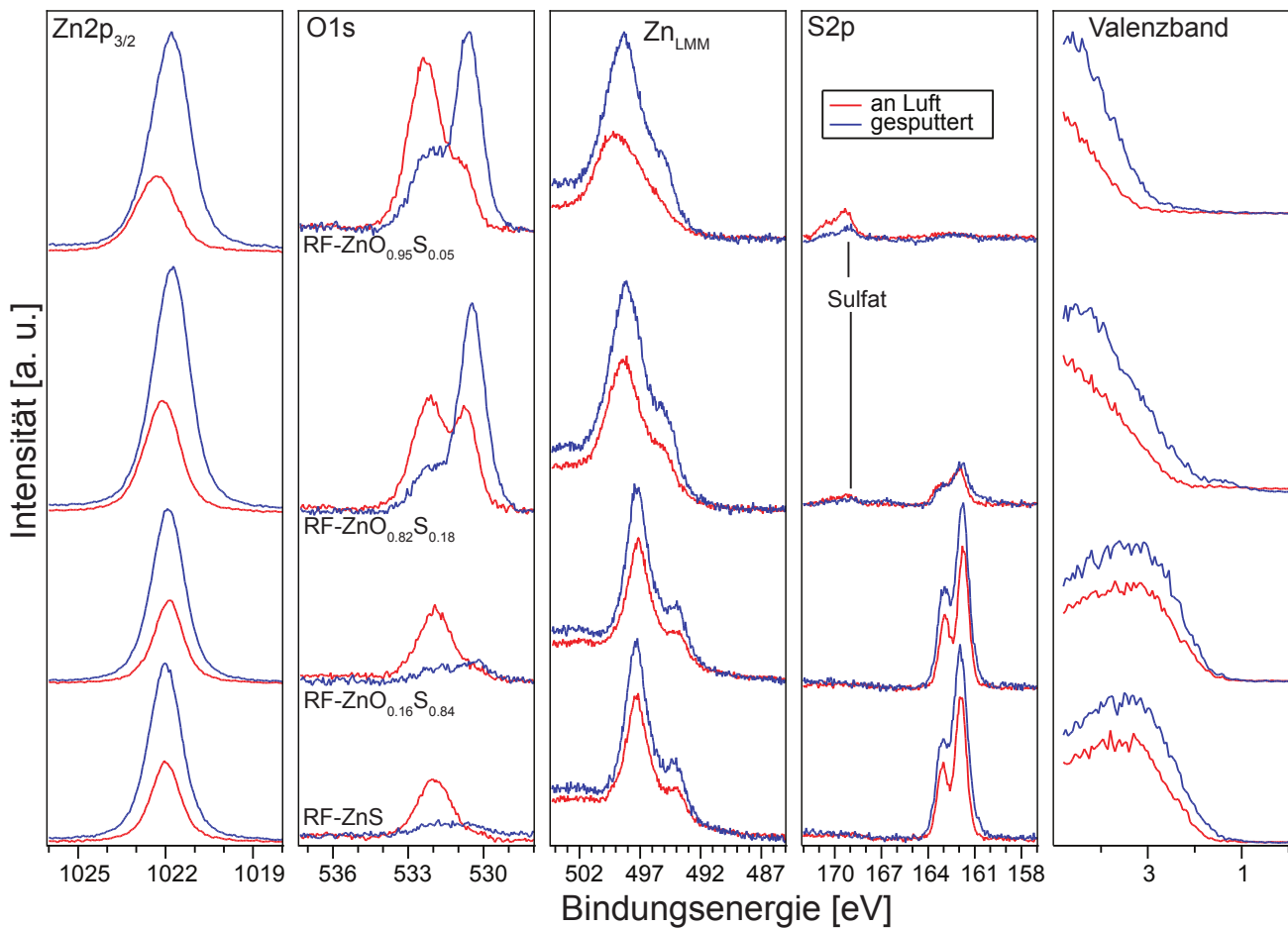


Abbildung 5.6: Detailspektren für RF-ZnS , $\text{RF-ZnO}_{0.16}\text{S}_{0.84}$, $\text{RF-ZnO}_{0.82}\text{S}_{0.18}$ und $\text{RF-ZnO}_{0.95}\text{S}_{0.05}$ an Luft und nach 10 min sputtern bei 0.5 keV. Durch den Sputtervorgang verringert sich bei hohen Sauerstoffgehalten des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ die Bindungsenergien von $\text{Zn}2p_{3/2}$ und Zn_{LMM} im Vergleich zu an Luft gelagerten Proben.

In Abbildung 5.7 sind die Auger Parameter für Zink in Abhängigkeit der Zusammensetzung x von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ dargestellt. Die Zusammensetzungen wurden entweder der Literatur entnommen

(rot) oder mittels XPS (grün und blau) bestimmt. Für letztere wurden gesputterte Proben ohne Adsorbate verwendet. Es wird deutlich, dass die CBD Proben, innerhalb der Messunsicherheit, alle die gleiche Zusammensetzung besitzen, während RF-ZnO_{1-x}S_x Proben eine über den gesamten Zusammensetzungsbereich variable Zusammensetzung aufweisen.

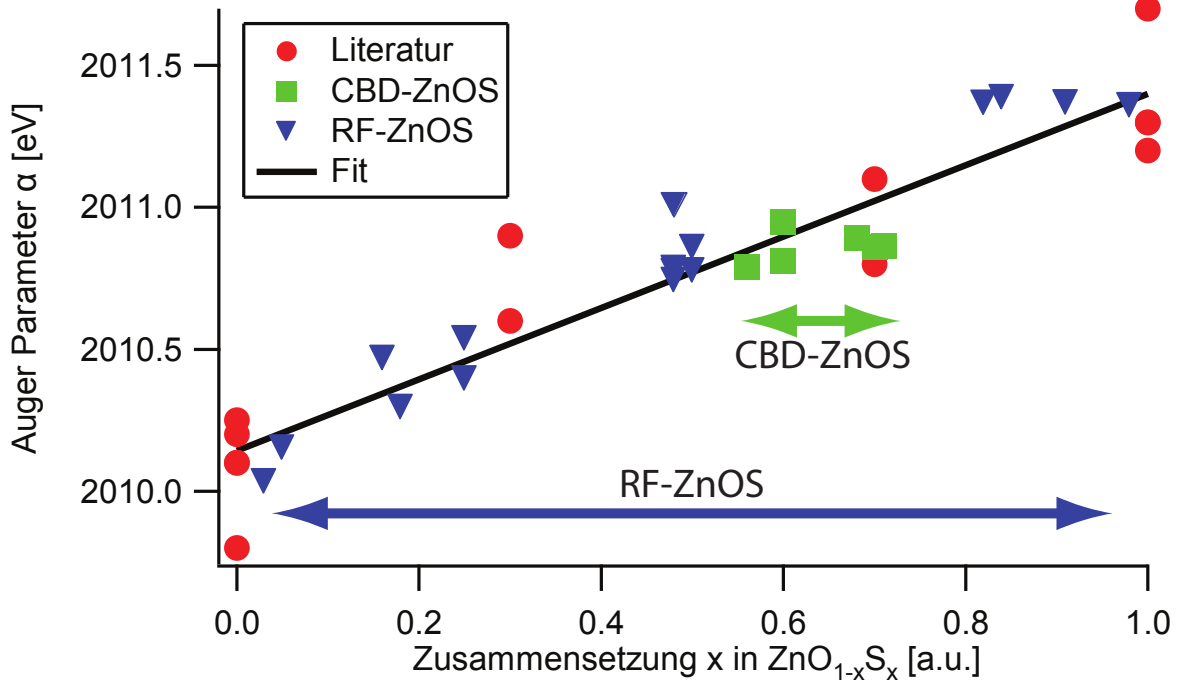


Abbildung 5.7: Auger Parameter α für Zink in Abhängigkeit der Zusammensetzung x von ZnO_{1-x}S_x. Die Literaturwerte bestehen aus Werten für ALD-Zn(O,S)[126, 200] und aus Werten für ZnO und ZnS[160].

Die aus Abbildung 5.7 erhaltene Geradengleichung (5.3) beschreibt die Abhängigkeit des Auger Parameters von der Zusammensetzung x . Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Auger Parameter und der Zusammensetzung angenommen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der mittels Auger Parameter und quantitativer XPS bestimmten Zusammensetzungen (siehe Abbildung 5.11 und 5.12). Die mittlere Zusammensetzung von CBD-ZnO_{1-x}S_x liegt bei 60 % Schwefel. Die Abweichung der Zusammensetzungen entspricht dem weiter unten abgeschätzten Fehler von 10 %.

$$\alpha = 2010.1 + 1.257x \quad (5.3)$$

Die Unsicherheit der ermittelten Steigung beträgt 0.09 und die des y-Achsenabschnitts 0.05 eV. Die Zusammensetzung x wird durch Umformen von Gleichung (5.4) erhalten.

$$x = (\alpha - 2010.1)/1.257 \quad (5.4)$$

Bei Annahme einer Unsicherheit von 0.1 eV bei der Bestimmung des Auger-Parameters ergibt sich nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz eine Unsicherheit von 0.1 bei der Bestimmung der Zusammensetzung x . Der Vorteil des Auger Parameters besteht also nicht aus einer genaueren quantitativen Bestimmung, sondern aus dem Fakt, dass die Zusammensetzung auch dann bestimmt werden kann, wenn es mittels der Intensitäten der Emissionslinien im XPS nicht möglich ist. Dies ist zum Beispiel bei der Kontamination mit Adsorbaten der Fall.

5.4.3 Sputtertiefenprofile

Mittels Ar^+ Ionen mit einer kinetischen Energie zwischen 0.5 keV und 1 keV wurden die Proben gesputtert und somit Probenmaterial schrittweise abgetragen. Nach jedem Sputterschritt, der zwischen 60 s und 180 s dauert, wurden XPS Messungen durchgeführt. Aus den integralen Intensitäten der Detailspektren wurde mit Hilfe der atomaren Sensitivitätsfaktoren (ASF) die Zusammensetzungen der einzelnen Pufferschichten bestimmt. Die erhaltenen Werte sind vergleichend mit den anderen Analysemethoden in Tabelle 5.11 aufgelistet.

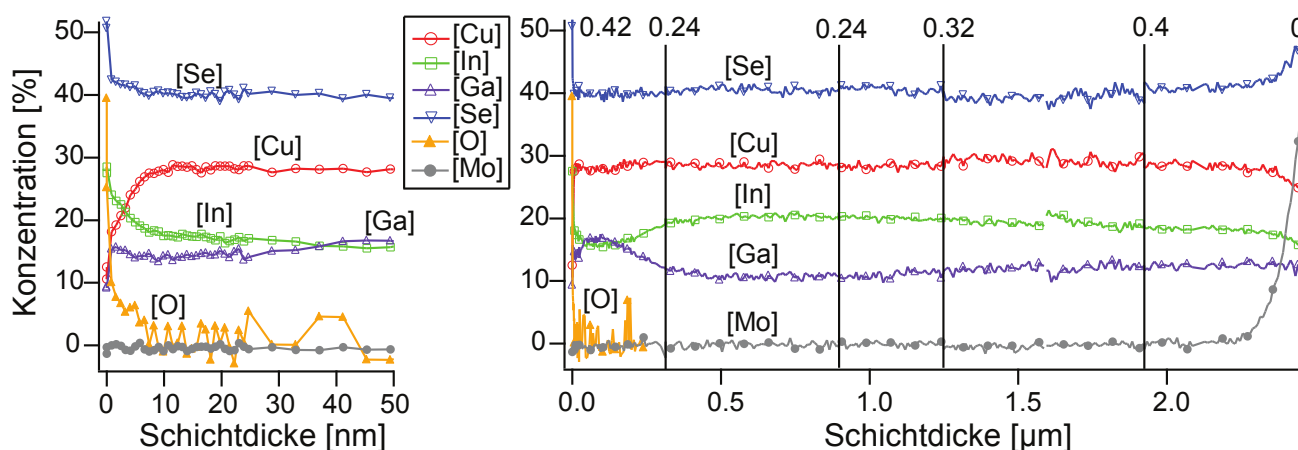


Abbildung 5.8: Konzentrationsprofil von CIGS aus einem Sputtertiefenprofil über die gesamte Schichtdicke (rechts) und über die ersten 50 nm der Oberfläche (links). Die Zahlen im rechten Graph entsprechen den Positionen des Valenzbandmaximums.

Aus dem Sputtertiefenprofil einer unbeschichteten CIGS Probe wurde das in Abbildung 5.8 gezeigte Konzentrationsprofil des Absorbermaterials erstellt. In der rechten Abbildung ist das Konzentrationsprofil über die gesamte Absorberschicht gezeigt. Die Selen- und die Kupferkonzentration sind im Volumen des Absorbers konstant. Die Kupferkonzentration fällt zur Oberfläche hin ab. Am Übergang zum Molybdän Rückkontakt steigt die Konzentration des Molybdäns und die des Selens an. Dies lässt sich durch die Bildung von MoSe_2 an der Grenzfläche zwischen CIGS und Mo erklären [201]. Die Kupfer-, Indium- und Galliumkonzentrationen verringern sich an der Grenzfläche zum Mo. Die Galliumkonzentration zeigt bei ca. 100 nm ein Maximum von 17 %, und geht bis 500 nm wieder auf einen Wert von 10 % zurück. Zum Rückkontakt hin steigt

die Galliumkonzentration wieder leicht auf 12 % an. Die Indiumkonzentration verhält sich invers zur Galliumkonzentration.

Tabelle 5.10: Die Kenndaten Valenzbandmaximum (VBM), CGI und GGI der CIGS-Schicht, die aus dem Sputtertiefenprofil dieser bei bestimmten Sputtertiefen d ermittelt wurden.

d [μm]	VBM [eV]	CGI [%]	GGI [%]
0	0.42	34	25
0.3	0.24	93	39
0.9	0.24	93	35
1.2	0.32	90	36
1.9	0.40	94	39

Die Zusammensetzung der CIGS Probe an der Oberfläche entspricht dem in Tabelle 5.9 gezeigten Wert. Ab einer Tiefe von 10 nm im CIGS-Absorber wird keine Sauerstoffemission mehr detektiert. Somit ist davon auszugehen, dass alle Adsorbate und Oxide von der Oberfläche entfernt wurden. Innerhalb dieser ersten zwei Sputterschritte ändert sich die Zusammensetzung des CIGS von der kupferarmen Oberflächenkonzentration $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ zu einer kupferreichen Volumenkonzentration. Dies soll durch die Betrachtung des Verhältnisses von Kupfer zu (Gallium + Indium), dem sogenannten CGI, in Tabelle 5.10 in Verbindung mit Abbildung 5.9 verdeutlicht werden.

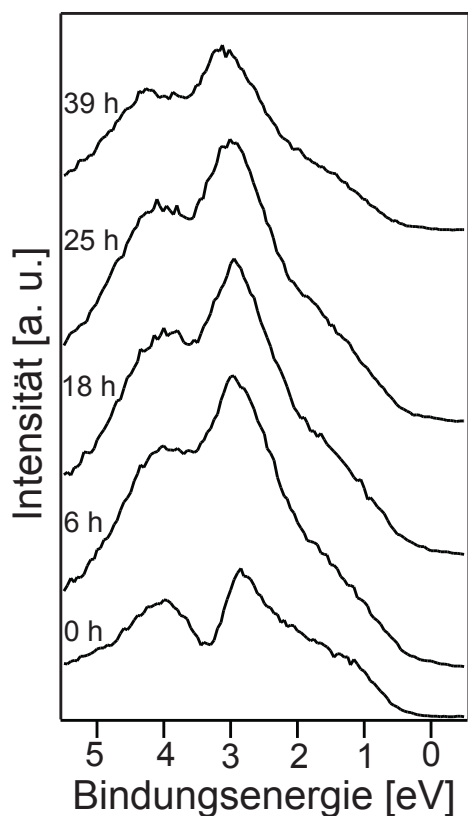
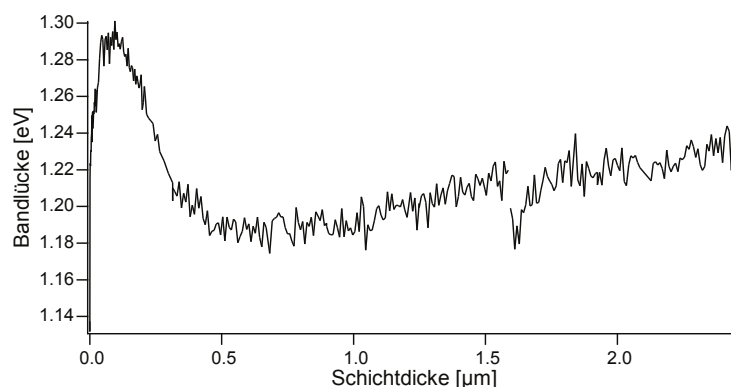


Abbildung 5.9: Detailspektren des Valenzbandes für das in Abbildung 5.8 gezeigte Konzentrationsprofil des CIGS. Die Spektren wurden an dem Zeitpunkt, der mit den senkrechten Linien in Abbildung 5.8 gekennzeichnet ist, aufgenommen. Die entsprechenden Sputterzeiten sind in Stunden angegeben. Das Minimum bei 3 eV ist bei der kupferarmen 158-Phase an der Oberfläche ausgeprägter als bei der 112-Phase im Volumen des CIGS.

In Tabelle 5.10 sind das Valenzbandmaximum, der GGI sowie der CGI bei verschiedenen Sput-

tertiefen aufgelistet. An der Oberfläche der CIGS-Schicht, also vor dem ersten Sputterschritt, beträgt der CGI 34 %. Dies entspricht der kupferarmen 158-Phase. Bereits nach wenigen Sputterschritten (hier nicht gezeigt) steigt der CGI auf über 90 % an und bleibt auf diesem Wert. Ein CGI von 100 % entspräche der stöchiometrischen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Phase. In Abbildung 5.9 sind die zugehörigen Detailspektren des Valenzbandes gezeigt. Es fällt auf, dass das Minimum bei 3 eV für die kupferarme Oberflächenphase ausgeprägter ist, als für die Phase im Volumen des CIGS. In Abbildung 5.10 ist der Verlauf der Bandlücke innerhalb einer CIGS-Schicht dargestellt. Die Bandlücke wurde hierbei aus dem Galliumgehalt des in Abbildung 5.8 gezeigten Sputtertiefenprofils und Gleichung (2.21) bestimmt. Die Bandlücke steigt an der Oberfläche des CIGS innerhalb von 100 nm auf ihren Maximalwert von 1.3 eV an. Danach verringert sich die Bandlücke wieder, bis sie bei einer Schichtdicke von ca. $0.5 \mu\text{m}$ ein Minimum von 1.18 eV erreicht. Zum Rückkontakt hin steigt die Bandlücke nun wieder gleichmäßig bis auf einen Wert von 1.22 eV an. Daraus ergibt sich für die gesamte CIGS-Schicht eine mittlere Bandlücke von 1.22 eV, wobei im Bereich der Grenzfläche zum Puffermaterial ein relativ steiler Gradient vorliegt, während die Schicht dahinter einen sehr flachen Verlauf aufweist. Hierbei wurde die Bandlücke der kupferarmen Oberflächenschicht von 1.3 eV [202] in den ersten Nanometern der CIGS-Schicht nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.10: Aus der Galliumkonzentration berechneter Bandlückenverlauf einer CIGS-Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die erhöhte Bandlücke der kupferarmen Oberflächenschicht wurde nicht berücksichtigt.



Beim Vergleich der aus dieser Messung erhaltenen Daten mit Daten aus anderen Messmethoden, die in dem Artikel von Abou-Ras et al. zusammen gestellt wurden [203], fällt auf, dass bei den hier betrachteten Proben der Galliumgradient zum Frontkontakt hin steiler ist. Das in dieser Arbeit beobachtete maximale Gallium zu Gallium + Indium Verhältnis (GGI) beträgt 0.4 und der integrale GGI 0.35. In der Arbeit von Abou-Ras et al. liegt der GGI zwischen 0.32 und 0.4 (je nach Messmethode). Hierbei wird ein integraler GGI von 0.36 für XPS und ein integraler GGI von 0.35 für XRF (X-ray fluorescence) bestimmt [203]. Die integralen GGIs stimmen somit gut überein, der Galliumgradient ist bei den in dieser Arbeit betrachteten Proben aber etwas ausgeprägter als der von den Proben von Abou-Ras et al.

In Abbildung 5.11 ist das Konzentrationsprofil (links) und der Verlauf des Auger Parameters (rechts), der Probe $\text{RF-ZnO}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ (9185638), gezeigt. Die entsprechenden Schwefelgehalte sind im Graph rechts angegeben. Die Sauerstoff- und die Schwefelkonzentration zeigen innerhalb

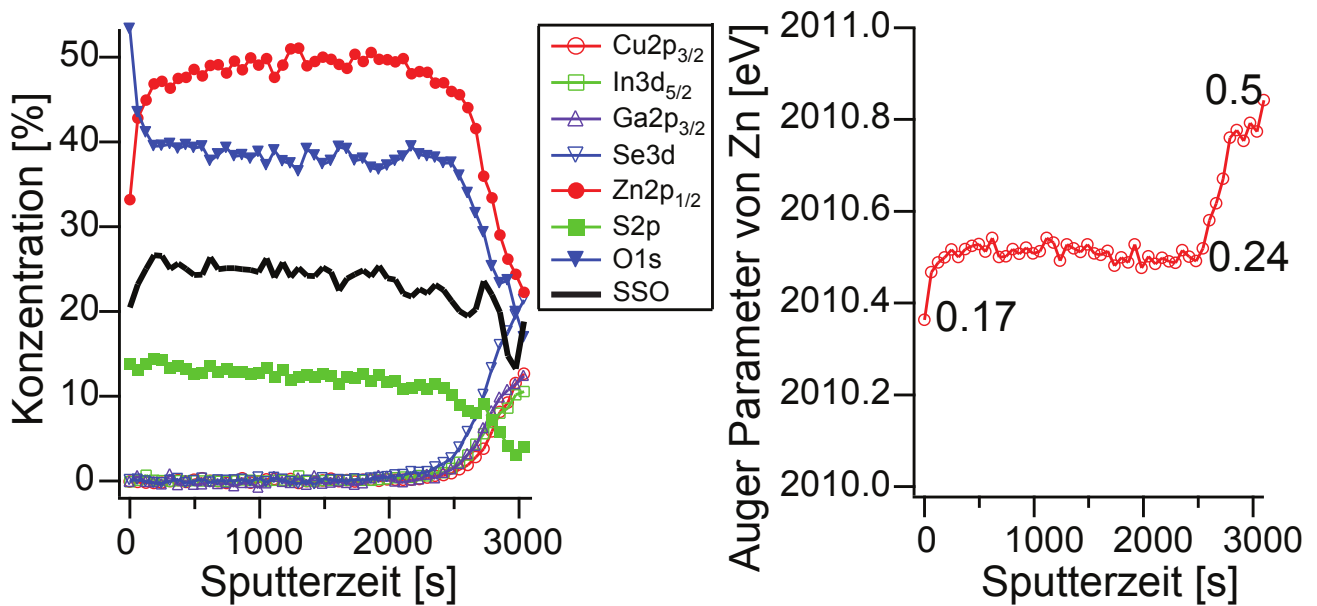


Abbildung 5.11: Konzentrationsprofil von RF-ZnO_{0,8}S_{0,2} (9185638) aus einem Sputtertiefenprofil (links) und Verlauf des Auger Parameters in Abhängigkeit der Pufferdicke (rechts). Die eingezeichneten Werte geben den resultierenden Schwefelgehalt wieder.

der ZnO_{1-x}S_x Pufferschicht nahezu keine Änderungen. Das SSO-Verhältnis beschreibt das Verhältnis von S/(S+O) und folgt im Volumen des Puffers dem Verlauf des Schwefels. Es fällt zu beiden Grenzflächen hin ab. Die geringere Schwefelkonzentration an der Oberfläche ist durch Adsorbate an der Oberfläche zu erklären, die auch den Auger Parameter durch Bindungen mit Wasser und Hydroxiden zu kleineren Werten hin verschieben. Zur Grenzfläche ZnO_{0,8}S_{0,2}/CIGS hin steigt der Auger Parameter an. Die hier vorliegende Verbindung befindet sich im CIGS und kann somit kein ZnO_{1-x}S_x mehr sein, was auf eine Zn-Diffusion und/oder durch den knock-in Effekt implementiertes Zn hin deutet. Beobachtungen von Erfurth et al. haben gezeigt, dass sich nach der Deposition von Zn_{1-x}Mg_xO auf CIGS eine ca. 0.5 nm dicke ZnS/ZnSe-Schicht an der Grenzfläche bildet [204]. Hofmann et al. haben nach der Deposition von ZnO auf CIS eine ca. 0.5 nm dünne ZnSe-Schicht nachgewiesen [205]. Beide Beobachtungen sind nur möglich, wenn eine Diffusion von Zn zur Grenzfläche hin statt findet. Der Anstieg des Auger Parameters könnte somit auch die Bildung einer ZnSe-Phase anzeigen. Der Auger Parameter von ZnSe liegt bei höheren Werten als ZnO (2011.5 eV). Des Weiteren zeigt das Konzentrationsprofil von RF-ZnO_{0,8}S_{0,2} einen früheren Anstieg der Selenkonzentration im Vergleich zu den Konzentrationen von Gallium, Kupfer und Indium, was ebenfalls auf die Bildung einer ZnSe Zwischenschicht hin deutet. Jedoch ist die Auflösung der Schichtdickenbestimmung als auch der Konzentration nicht ausreichend, um eine solche Schicht nachweisen zu können. Der Anstieg des Auger Parameters von 2010.5 eV auf 2010.9 eV in Abbildung 5.11 (rechts) beginnt mit der ersten Detektion der Substratmissionen. Bei dieser Sputterzeit ist auch im Konzentrationsprofil der Übergang von Puffer zu CIGS zu erkennen.

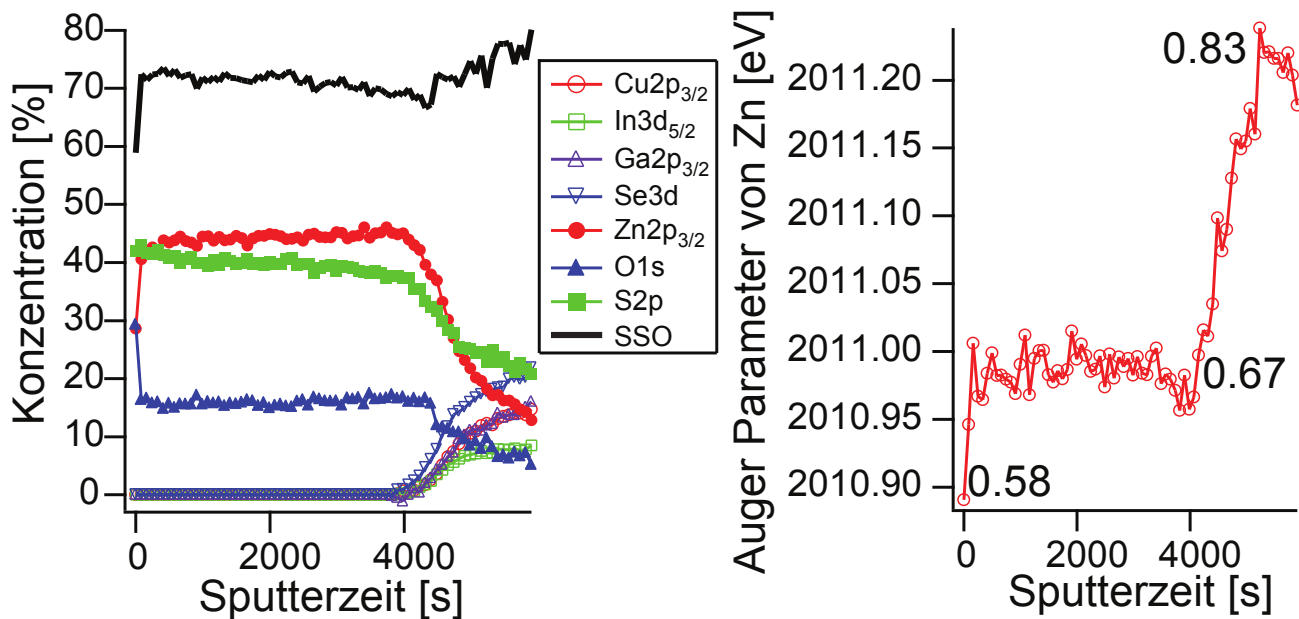


Abbildung 5.12: Konzentrationsprofil von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer (9218524) aus einem Sputtertiefenprofil (links) und Verlauf des Auger Parameters in Abhängigkeit der Pufferdicke (rechts). Die eingezeichneten Werte geben den resultierenden Schwefelgehalt wieder.

In Abbildung 5.12 (links) ist das Konzentrationsprofil einer CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Probe mit Seed Layer gezeigt. Die Sauerstoffkonzentration zeigt einen konstanten Verlauf über der Schichtdicke des Puffers. Die Schwefelkonzentration besitzt einen leichten Gradienten und ist an der Oberfläche größer als an der Grenzfläche zum CIGS. Das SSO-Verhältnis steigt an der Oberfläche des Puffers an und folgt dann dem Verlauf des Schwefelgehaltes. An der Grenzfläche zum CIGS steigt das SSO-Verhältnis wie bei der RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} Probe an. Die Selenkonzentration weist ebenfalls einen früheren Anstieg als die restlichen Substratmissionen auf.

Der Verlauf des Auger-Parameters in Abbildung 5.12 (rechts) zeigt ein anfängliches Minimum, welches auf Adsorbate an der Oberfläche in Form von Hydroxiden und Wasser zurück zu führen ist. Der Auger Parameter im Volumen des Puffermaterials zeigt einen leichten Abfall zur Grenzfläche hin. Sobald Selens aus dem CIGS detektiert wird, steigt der Auger Parameter innerhalb weniger Sputterschritte stark an.

In Abbildung 5.13 (links) ist der CGI für die verschiedenen untersuchten Proben dargestellt, in Abbildung 5.13 (rechts) der GGI. Hierbei können die Proben in fünf Kategorien eingeteilt: reines CIGS, CBD ZnO_{0.4}S_{0.6} auf CIGS, CBD CdS auf CIGS, RF ZnOS auf CIGS und geheiztes CBD ZnOS auf CIGS. Die Daten wurden aus den Sputtertiefenprofilen der einzelnen Proben extrahiert. Der Nullpunkt auf der x-Achse wurde so gewählt, dass die Grenzfläche Puffer/CIGS bei etwa null liegt. Die x-Koordinate gibt somit den Abstand zur Grenzfläche im CIGS wieder. Nach ungefähr 20 nm zeigen sich drei verschiedene CGI im CIGS, die sich je nach Grenzfläche einstellen: Das reine CIGS besitzt einen CGI von 85 %, was einer leicht kupferarmen CIGS-Phase entspricht. Die

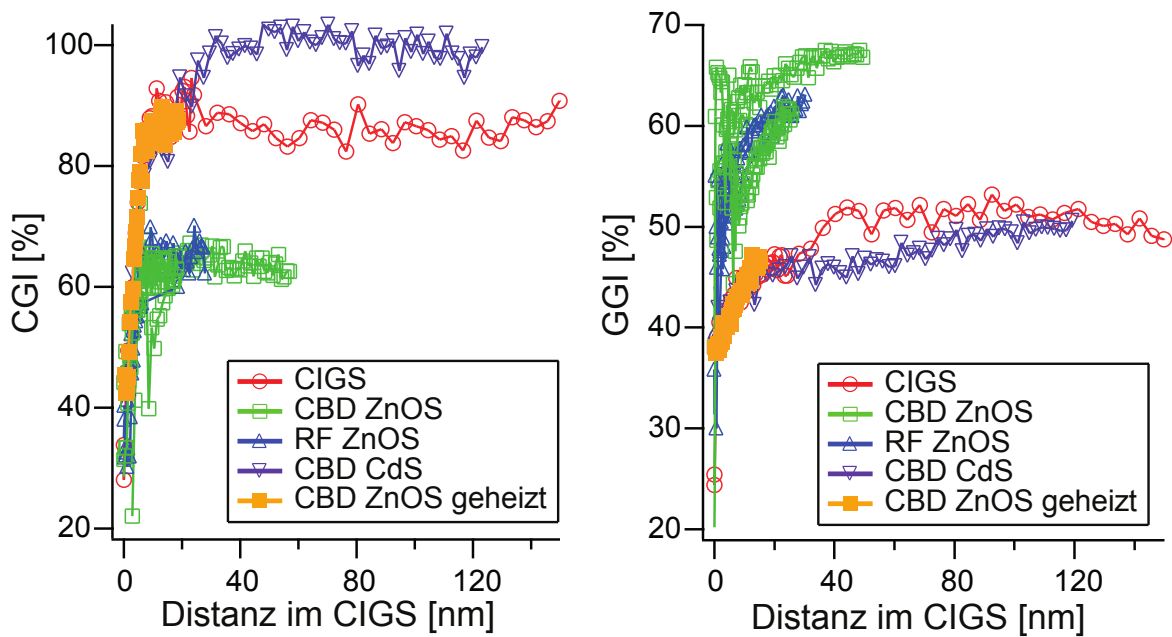


Abbildung 5.13: Kupfer zu Gallium und Indium Verhältnis (CGI; links) und Gallium zu Gallium und Indium Verhältnis (GGI; rechts) des CIGS Absorbers für eine Probe ohne Puffer (CIGS) und Proben mit verschiedenen Puffern auf der CIGS-Schicht. Die Daten wurden mittels Sputtertiefenprofile ermittelt. Auf der x-Achse ist der Abstand von der Grenzfläche Puffer/CIGS angegeben. Die Sputtertiefenprofile wurden nach spätestens 100 nm Sputtertiefe im CIGS abgebrochen.

Probe mit CdS Puffer zeigt die kupferreichste Phase mit einem CGI von 100 %, was einer stöchiometrischen Kupferkonzentration entspricht. Die CBD-ZnOS und RF-ZnOS Proben besitzen alle einen CGI von 65 %. Durch Heizen einer CBD-ZnOS Probe steigt der CGI auf den Wert von reinem CIGS, 85 % an. Diese Beobachtungen zeigen zum Einen, dass sich der anfängliche CGI im CIGS durch Aufbringen eines $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffers hin zu einer kupferärmeren Phase und somit einem kleineren CGI hin verändert. Zum Anderen steigt der CGI durch Heizen einer ZnOS Probe bei 200°C für 30 min auf den Wert des reinen CIGS an.

Der GGI für die verschiedenen Proben zeigt zwei unterschiedliche Werte nach einigen Sputterschritten: Die reine CIGS Probe, die Probe mit CdS und die mit geheiztem CBD-ZnOS Puffer zeigen jeweils ein GGI von 45 %. Die CBD-ZnOS und RF-ZnOS Proben weisen einen höheren GGI von 60 % auf. Ein GGI von 45 % entspricht einer Bandlücke von 1.2 eV, während ein GGI von 60 % einer Bandlücke von 1.3 eV entspricht.

Aufgrund der guten Solarzelleneigenschaften von Zellen mit CdS Puffer, ist davon aus zu gehen, dass der CGI und GGI von Zellen mit CdS Puffer zu guten Solarzelleneigenschaften führen. Dies sind somit eine hohe Kupferkonzentration an der Grenzfläche zum Puffer mit einem CGI von etwa 100 % und ein kleiner Galliumgehalt von 45 %. Das Heizen des CBD-ZnOS Puffer führt dazu, dass sich der GGI an der Grenzfläche verringert, aber auch gleichzeitig die Kupferkonzentration ansteigt. Hierdurch werden die gleichen Werte wie im Fall des CdS Puffers erreicht, was

möglicherweise mit der Verbesserung der Eigenschaften von CIGS Solarzellen mit ZnOS Puffern in Verbindung steht.

5.4.4 Diskussion

Tabelle 5.11: Vergleich der Zusammensetzungen für die unterschiedlichen Messmethoden: XPS, Auger Parameter α und SNMS bzw. EDX. Δx_{\max} gibt die maximale Abweichung der Zusammensetzungen zwischen den Messmethoden an.

Probe	Bemerkung	x_{XPS}	$x_{\alpha 1}$	$x_{\alpha 2}$	$x_{\text{SNMS}}[206]$	Δx_{\max}
9185531	RF-ZnS ¹	0.50	0.54	0.60	0.55	0.10
9185566	RF-ZnO _{0.5} S _{0.5}	0.48	0.72	0.54	0.55	0.24
9185638	RF-ZnO _{0.8} S _{0.2}	0.25	0.35	0.24	0.45	0.21
9185635	RF-ZnS ²	0.48	0.54	0.51	0.55	0.07
9218524	CBD-ZnOS SL	0.68	0.67	0.63	0.75	0.12
9277033	CBD-ZnOS	0.71	0.68	0.61	0.75	0.14
9277033	CBD-ZnOS (10min SP)	0.70	-	0.60	0.75	0.15
9274403	CBD-ZnOS	0.60	-	0.56	0.75	0.19
9274331	CBD-ZnOS (geheizt)	0.56	-	0.55	0.75	0.20
9289218	RF-ZnS	0.91	-	1.00	1.00 ^{EDX}	0.09
9226655	RF-ZnO _{0.18} S _{0.82}	0.84	-	1.00	0.82 ^{EDX}	0.16
9303067	RF-ZnO _{0.64} S _{0.36}	0.18	-	0.16	0.36 ^{EDX}	0.02
9289656	RF-ZnO _{0.86} S _{0.14}	0.05	-	0.05	0.14 ^{EDX}	0.00

In Tabelle 5.11 sind die Zusammensetzungen der einzelnen Messmethoden für die betrachteten Proben gegenüber gestellt. Die mit x_{XPS} betitelten Zusammensetzungen sind, wie in dem Grundlagenkapitel zur quantitativen Analyse in Kapitel 3.1.5 beschrieben, mittels XPS bestimmt worden. $x_{\alpha 1}$ und $x_{\alpha 2}$ wurden, wie im vorherigen Abschnitt 5.4.2 beschrieben, über den Auger Parameter bestimmt. x_{SNMS} sind Zusammensetzungsdaten, die aus Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) Messungen, und mit EDX gekennzeichnete Zusammensetzungen sind über energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt worden. Beide Messungen wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg von A. Eicke durchgeführt. Δx_{\max} gibt die maximale Abweichung der einzelnen Zusammensetzungsdaten untereinander an und entspricht dem Fehler. Im Vergleich zeigen die x_{XPS} und die x_{α} Werte eine gute Übereinstimmung, liegen aber bei Schwefelgehalten über 50 % unterhalb der Werte von x_{SNMS} . Diese Überschätzung des Sauerstoffgehalts im Fall der mittels XPS bestimmten Zusammensetzungen ist möglicherweise auf das nicht vollständige Entfernen von Oberflächennadsorbaten durch Abschattungseffekte beim Sputtern zurück zu führen. Somit liefert die SNMS bei schwefelreichen Zusammensetzungen des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ die belastbareren Werte. Die EDX überschätzt den Sulfidgehalt bei hohen Sauerstoffgehalten, da hier zusätzlich zum $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Sulfate auftreten, die im EDX nicht vom $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ unterschieden werden können. Die XPS gibt hier bei

Berücksichtigung der Emissionslinie des Sulfats bei 170 eV die genaueren Gehalte des Oxysulfids an.

Durch Adsorbate auf der Oberfläche des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ kann die Zusammensetzung mittels XPS nicht genau bestimmt werden, da das adsorbierte Wasser die Sauerstoffkonzentration zusätzlich erhöht. Somit ist ein Entfernen der Adsorbate mittels Sputtern nötig. Der Auger Parameter zeigt nur eine schwache Abhängigkeit von der Anwesenheit von Adsorbaten und kann somit auch ohne Sputtern zur Bestimmung der Zusammensetzung verwendet werden.

5.5 Grenzflächenexperimente

5.5.1 Bestimmung der Bandanpassung mittels Sputtertiefenprofil

Sputtertiefenprofile werden in der Literatur oft verwendet um die Bandanpassung von hergestellten Proben zu bestimmen [118, 131, 207–209]. Der Einfluss des Sputtervorgangs auf das Ergebnis ist hierbei jedoch nicht genau verstanden und vergleichende Arbeiten von Bandanpassungen an CIGS Grenzflächen, die sowohl mittels Grenzflächenexperimenten als auch mit Sputtertiefenprofilen erstellt wurden, wurden bei einer gründlichen Literatursuche nicht gefunden. Für CdTe sind entsprechende Studien bekannt [199]. Deshalb wird dieser Vergleich im Folgenden gemacht. Der Vorteil in der Betrachtung der Grenzfläche mittels Sputtertiefenprofil liegt in der Möglichkeit auch Nachbehandlungen der Grenzfläche, wie das in Abschnitt 5.6 beschriebene Tempern einer Probe, zu untersuchen. Hierdurch können mögliche Interdiffusionsprozesse identifiziert werden [193].

Die Bestimmung der Bandanpassung mittels eines Sputtertiefenprofils wird am Beispiel der Grenzfläche CIGS/CBD-CdS (siehe Abbildung 5.14) erklärt.

Bei Sputterzeiten kleiner 1000 s sind nur die Emissionslinien der Pufferschicht zu sehen und das Valenzbandmaximum des CdS zeigt einen waagerechten Verlauf bei 1.5 eV. Nach dem Auftauchen der CIGS Emissionslinien steigt das Valenzbandmaximum des CBD-CdS Puffers an und geht ab 3000 s Sputterzeit in eine Sättigung. Hier ist keine Schwefelemission mehr zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass nach einer Sputterzeit von mehr als 3000 s die Pufferschicht komplett abgetragen ist und das resultierende Signal von Cd aus dem CIGS stammt. Das Valenzbandmaximum im CIGS stellt sich am Wendepunkt des Valenzbandmaximum des CBD-CdS bei 1800 s auf einen Konstanten Wert von 0.5 eV ein. Die Differenz der beiden waagerechten Valenzbandmaxima ergibt ΔE_{VB} von 1 eV.

Die genaue Position der Grenzfläche wurde bereits in Tabelle 5.5 bestimmt und liegt bei allen Proben im Wendepunkt der beobachteten Stufe im Valenzbandmaximum der Pufferschicht. Nach der Stufe sinkt die Intensität der S2p (bzw. für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ auch O1s) Emissionslinie auf null, was bedeutet, dass hier die Pufferschicht endet. Dies wird auch durch Betrachtung des

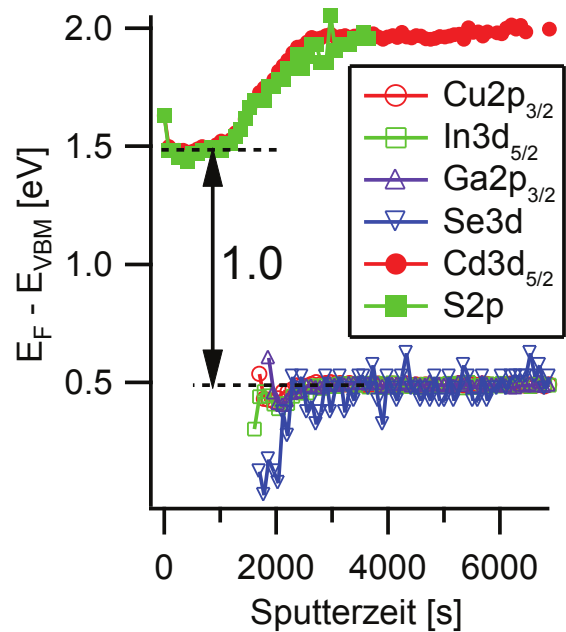


Abbildung 5.14: Bestimmung der Bandanpassung mittels Sputtertiefenprofil für die Grenzfläche CIGS/CBD-CdS. Die Vorgehensweise ist im Text beschrieben und das resultierende ΔE_{VB} eingezeichnet.

Valenzbandmaximums der CIGS-Schicht deutlich: Das Valenzbandmaximum ändert sich nach den Stufen im Valenzbandmaximum des Puffermaterials nicht mehr. Das detektierte Signal der $Cd3d_{5/2}$ (bzw. $Zn2p_{3/2}$) Emissionslinie stammt vermutlich von über knock-in Effekte und über Diffusion implantierte Spezies.

5.5.2 CIGS/CBD-CdS

In Abbildung 5.15 sind die Übersichtsspektren der einzelnen Depositionsschritte des Grenzflächenexperimentes der Grenzfläche CIGS/CBD-CdS dargestellt. Das Grenzflächenexperiment beginnt mit einer reinen CIGS-Schicht (in der Abbildung unten). Der Übersicht halber sind nicht alle Emissionslinien des CIGS bezeichnet, eine vollständige Darstellung wurde bereits in Abbildung 5.1 gezeigt. In allen Spektren sind die Emissionslinien von Kohlenstoff bei 284 eV und Sauerstoff bei 531 eV deutlich zu erkennen. Von Unten nach Oben wird die Eintauchzeit der Proben in das chemische Bad verlängert. Die Schichtdicke der CdS-Schicht steigt mit steigender Eintauchzeit an. Bereits nach dem ersten Abscheideschritt sind die intensivsten Emissionslinien des CdS wie die $Cd3d_{5/2}$ Emissionslinie zu erkennen. Ab einer Abscheidedauer von 3 min ist im Übersichtsspektrum keine Emissionslinie des CIGS mehr zu erkennen. Alle Proben zeigen zusätzlich zu den erwarteten Emissionslinien die Emissionslinie von Na1s bei 1071 eV. Das Natrium stammt aus dem Glassubstrat der Solarzelle und diffundiert durch die Zelle bis zur Oberfläche. Die Untergrund-korrigierten Detailspektren der einzelnen Emissionslinien sind für das Grenzflächenexperiment von CBD-CdS auf CIGS in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Graphen in der untersten Zeile zeigen immer die Ausgangssituation, hier das reine CIGS. Die nachfolgenden Spektren zeigen jeweils andere Proben der gleichen CIGS-Schicht mit einer immer dicker werdenden CdS-Schicht. Als Orientierung ist links die Depositionszeit angegeben. Die daraus re-

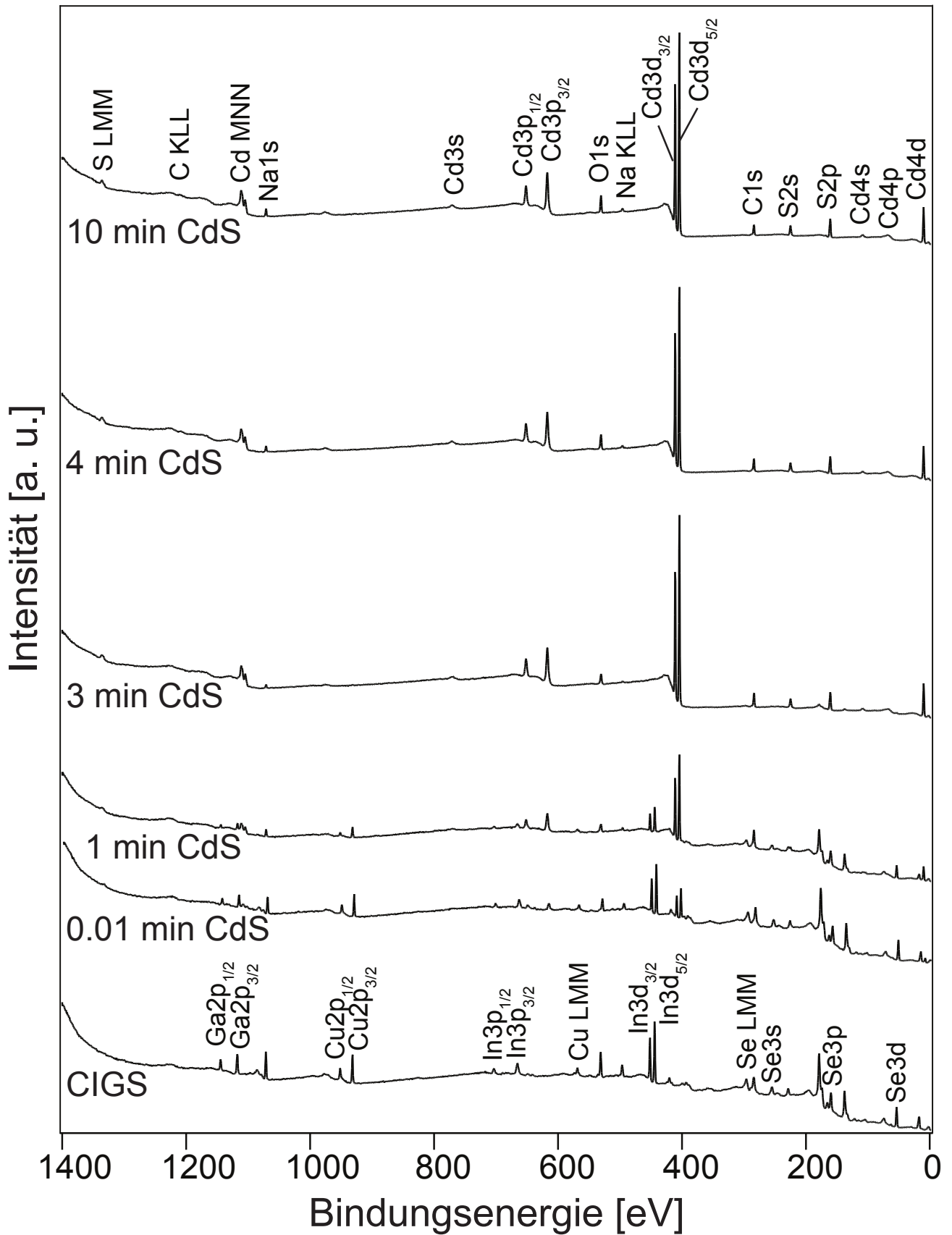


Abbildung 5.15: Übersichtsspektren der einzelnen Depositionsschritte des Grenzflächenexperiments der Grenzfläche CIGS/CBD-CdS.

sultierenden Schichtdicken sind in Tabelle 5.2 angegeben. Vor dem ersten Depositionsschritt sind weder Emissionslinien des Cadmiums noch des Schwefels zu erkennen. Nach dem ersten Depositionsschritt ist bereits deutlich die Emissionslinie von $\text{Cd}3d_{5/2}$ zu erkennen. Das Schwefelsignal zeigt sich als Schulter in der $\text{Se}3p$ Emissionslinie. Die $\text{Se}3p$ Emissionslinie zeigt vor dem ersten Depositionsschritt eine deutliche Asymmetrie mit einer zweiten Komponente, die ungefähr 1 eV bei höheren Bindungsenergien liegt und somit zu einer flacheren linken Flanke führt. Nach dem dritten Depositionsschritt ist die CdS -Schicht bereits dick genug um die Emissionslinien des Substrates vollständig abzuschirmen, so dass die Emissionslinien von $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Se}3d$ nicht mehr detektierbar sind. Die Struktur des Valenzbands ist von dem des CIGS mit einem Valenzbandmaximum von 0.4 eV zu dem des CdS mit einem Valenzbandmaximum von 1.6 eV über gegangen. Die Bindungsenergien der Emissionslinien des CIGS und des CdS ändern sich mit zunehmender Abscheidedauer kaum.

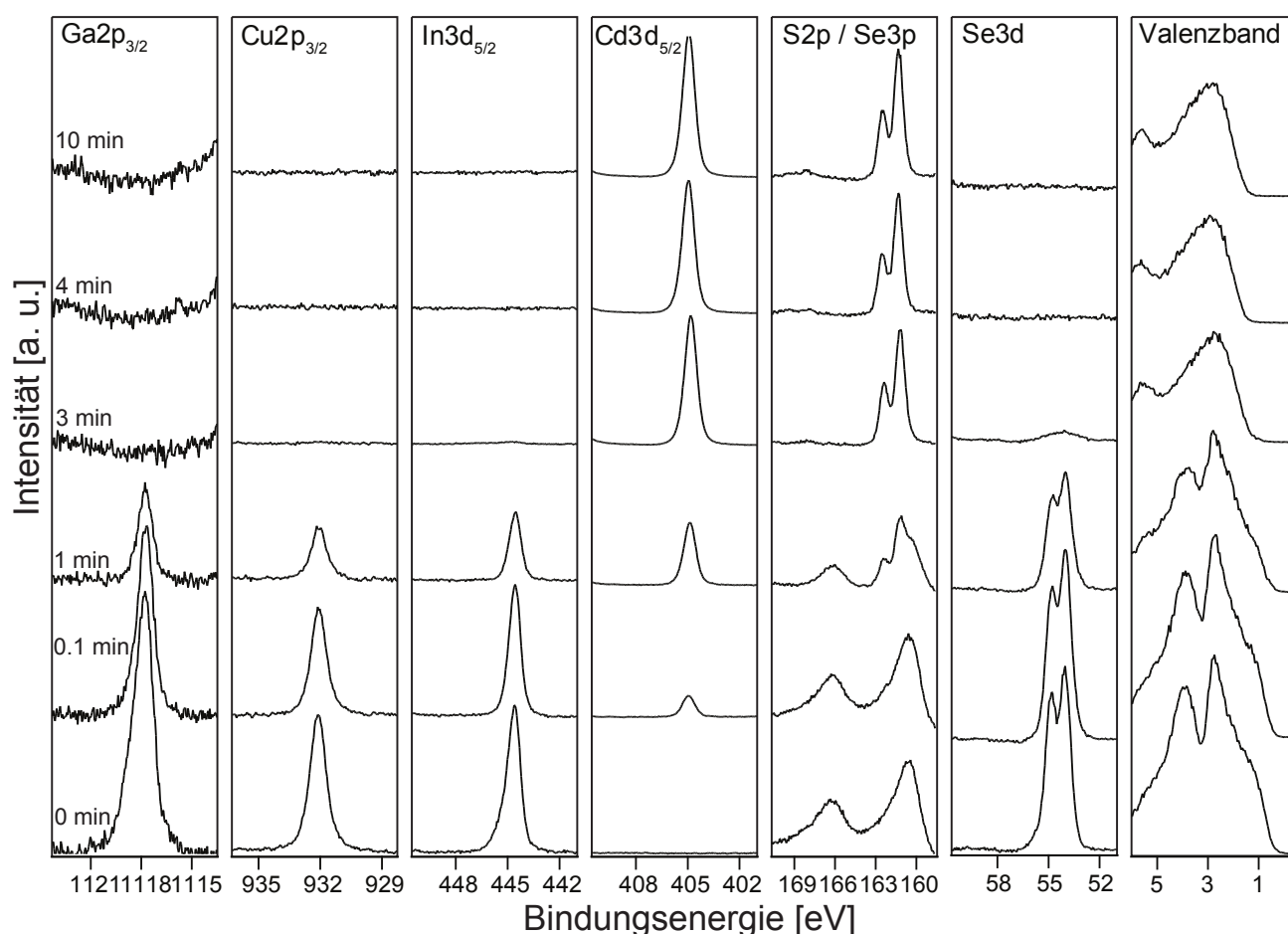


Abbildung 5.16: Emissionslinien des Grenzflächenexperiments der CIGS/CBD-CdS Grenzfläche.

Keine der gezeigten Emissionslinien weist Zeichen von Oxidation in Form von zusätzlichen Schultern in den Emissionslinien auf. Diese würden am wahrscheinlichsten beim Gallium auftreten und sich als Schulter bei höheren Bindungsenergien zeigen. Eine Oxidation des CIGS nach

Deposition von CdS wird aufgrund der Eigenschaften des chemischen Bads ausgeschlossen: Das chemische Bad ätzt die Oberfläche des CIGS selektiv an und entfernt die entstandenen Oxide an der Oberfläche [79]. Ebenso weist an Luft gelagertes CdS keine Anzeichen von Oxidation auf (siehe Tabelle 5.7).

Alternativ zu dem in Abbildung 5.16 gezeigten Grenzflächenexperiment zur Bestimmung der Bandanpassung, kann die Bandanpassung nach dem schrittweise Abtragen der, auf einem CIGS-Substrat deponierten, CdS-Schicht ermittelt werden. Die Emissionslinien der einzelnen Elemente dieses Sputtertiefenprofils sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Ausgangssituation (in der Abbildung unten) ist hier die Oberfläche der CdS-Schicht. Durch schrittweises Abtragen der CdS-Schicht wird deren Dicke verringert, bis das Experiment im CIGS-Substrat abgebrochen wird. Die jeweilige Sputterzeit ist im Detailspektrum des Sauerstoffs angegeben. Die intensive Emissionslinie des Sauerstoffs vor dem ersten Sputterschritt resultiert aus Oberflächenadsorbat-ten.

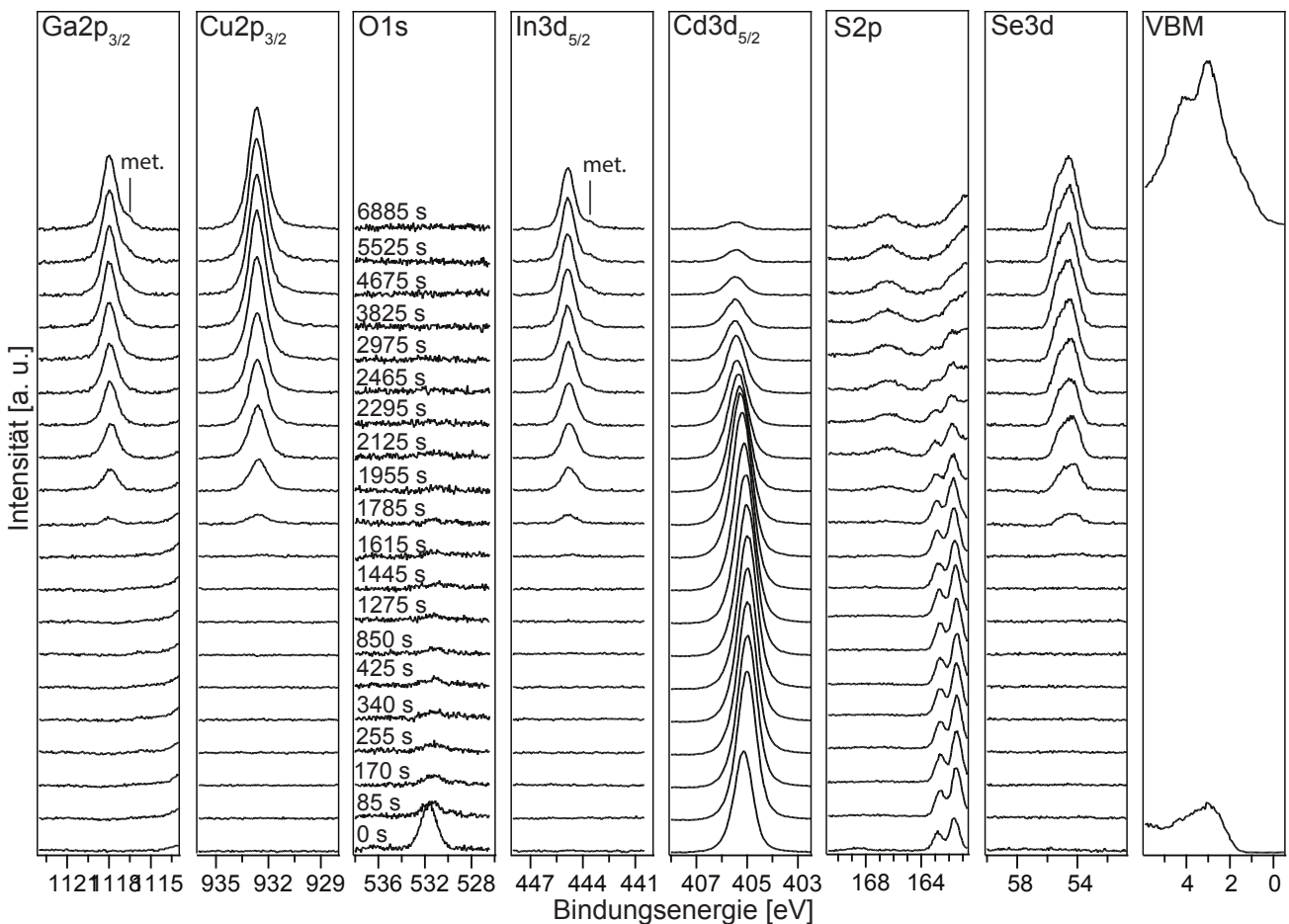


Abbildung 5.17: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/CBD-CdS beim Sputtertiefenprofil (Probe 9227156A).

Diese verschwinden nach dem ersten Sputterschritt nahezu komplett, es bleibt jedoch eine von null verschiedene Intensität der O1s Emissionslinie über die gesamte Dicke der CdS-Schicht er-

halten. Die zurückbleibende Intensität könnte auf schwer entfernbare Adsorbate aufgrund von Abschattungseffekten zurück zu führen sein. Diese können aufgrund der relativ hohen Oberflächenrauigkeit von CIGS und einer beim Sputtern nicht-rotierenden Probe, nur schwer entfernt werden. Durch die reduktiven Bedingungen beim Sputtern tauchen bei den Emissionslinien des Indiums und des Galliums Schultern bei niedrigeren Bindungsenergien auf, die metallischen Spezies zugeordnet werden können. Nach dem letzten gezeigten Sputterschritt ist noch immer eine Emissionslinie des Cadmiums zu erkennen. Die S2p Emissionslinie ist nicht mehr zu erkennen, überlagert jedoch mit der Se3p Emissionslinie. Laut der Abschätzung in Tabelle 5.5 beträgt die Tiefe des Sputtergrabens ungefähr 165 nm, was einem 115 nm tiefen Graben im CIGS entspricht. Es wird ausgeschlossen, dass die Cd-Ionen so weit in das Material diffundiert sind [49]. Das heißt die resultierende Intensität der Cd3d_{5/2} Emissionslinie ist auf Abschattungseffekte und/oder „knock-in“-Effekte zurück zu führen. Unter „knock-in“-Effekt wird eine Stoßkaskade der Sputterionen verstanden, die zu einem Implantieren von Ionen in tiefere Schichten des Zielmaterials, anstelle eines Entfernen von der Oberfläche, führen.

Die Form der Emissionslinie von Se3d hat sich im Vergleich zum Grenzflächenexperiment deutlich geändert. Die beiden Maxima sind nicht mehr scharf voneinander getrennt. Dies ist auf das Auftreten einer zweiten Selenspezies, von elementarem Selen, zurück zu führen. Diese liegt bei höheren Bindungsenergien als die im Grenzflächenexperiment beobachtete Selenemission und das Maximum der Se3d_{5/2} Emission liegt genau im Minimum zwischen dem Se3d_{5/2} und Se3d_{3/2} der CIGS-Komponente des Selens, so dass es zu einer deutlich schlechteren Aufspaltung der beiden Emissionslinien kommt. Die elementare Komponente des Selens wird, wie beim Indium und beim Gallium, durch die Bedingungen beim Sputtern hervorgerufen.

Die Valenzbandmaxima entsprechen mit 1.6 eV für CdS und 0.4 eV für CIGS denen, die bei dem Grenzflächenexperiment bestimmt wurden. Die Bindungsenergie der Cd3d_{5/2} und der S2p Emissionslinie ändern sich deutlich im Laufe des Sputtertiefenprofils. Nach den ersten zwei Sputterschritten verringert sich die Bindungsenergie um ca. 0.1 eV um dann über die Schichtdicke des CdS konstant zu bleiben. Beim Auftreten der Emissionslinien des CIGS verschieben sich die Bindungsenergien zu höheren Werten. Die Bindungsenergien der CIGS Schicht liegen ab einer Sputterzeit von 2500 s bei konstanten Werten. Das Valenzband der CIGS Schicht weist ein geringeres Minimum als an der Oberfläche des CIGS bei 3 eV auf (siehe Abbildung 5.17). Dies deutet auf eine höhere Kupferkonzentration im Volumen des Materials im Vergleich zur Oberfläche des CIGS hin, was die Intensitätsauswertung auch bestätigt (siehe Abbildung 5.13). In Abbildung 5.18 sind die mittels des Grenzflächen- und Sputtertiefenprofil-Experiment bestimmten Verläufe der Bindungsenergien für die Grenzfläche CIGS/CBD-CdS gezeigt. Im Falle des Grenzflächen-Experiments weist das Valenzbandmaximum des CdS keine Bandverbiegung auf und der Wert des Valenzbandmaximum bleibt nahezu konstant bei 1.5 eV. Das Valenzbandmaximum im CIGS zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen, für alle Emissionslinien ein gleiches Verhalten und liegt bei 0.35 eV. Der Valenzbandversatz wird nach einer Depositionszeit von 2 min

CBD-CdS zwischen der Emissionslinie des $\text{In}3d_{5/2}$ und des $\text{Cd}3d_{5/2}$ auf 1.18 ± 0.1 eV bestimmt. Die Bandanpassung, die aus dem Sputtertiefenprofil bestimmt wurde zeigt für das Valenzbandmaximum vom CIGS im Volumen des Materials eine erhöhte Position des Valenzbandmaximums von 0.5 eV im Vergleich zur Grenzfläche zum CdS, wo das Valenzbandmaximum 0.35 eV beträgt.

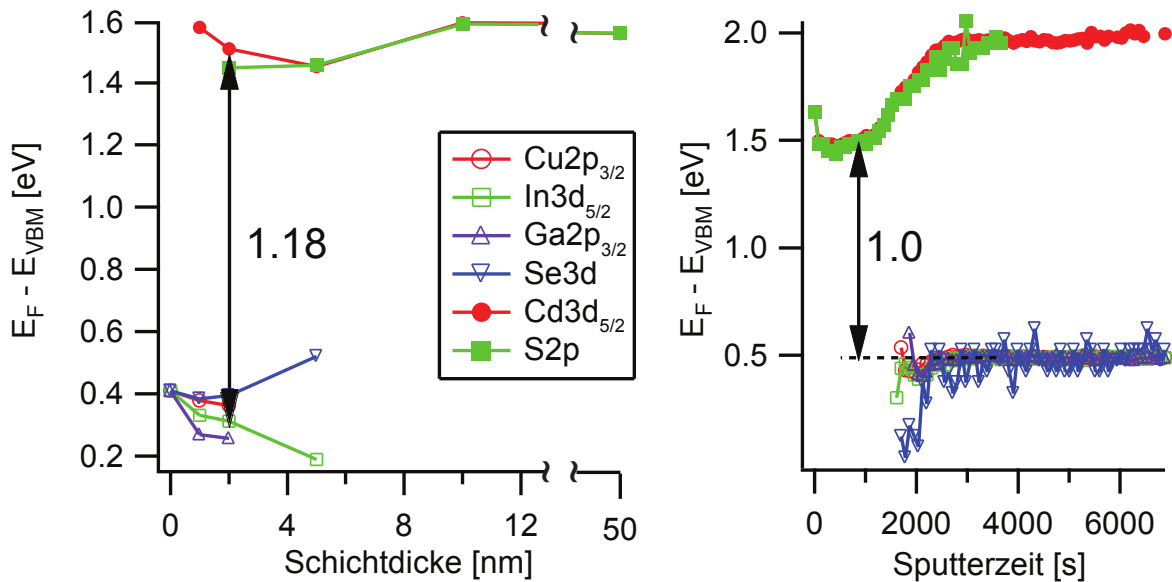


Abbildung 5.18: Bandanpassung für CIGS/CBD-CdS mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertiefenprofils (rechts) bestimmt. Die resultierenden Valenzbandversätze sind eingezeichnet.

Ab einer Gesamtputterzeit von ca. 3000 s bleibt das Valenzbandmaximum des CIGS konstant. Die Intensität der $\text{S}2p$ Emissionslinie ist hier schon sehr schwach und kann gerade noch von der darunter liegenden $\text{Se}3p$ Emissionslinie getrennt werden. Der anfängliche Wert des Valenzbandmaximums des CdS entspricht dem Wert für das Valenzbandmaximum beim Grenzflächen-Experiment bei einer Pufferdicke von 50 nm. Schon nach einem Sputterschritt sinkt das Valenzbandmaximum um 0.1 eV ab und steigt bei der Detektion der CIGS Emissionslinien von 1.5 eV auf 2.0 eV an.

Das Valenzbandmaximum des CIGS liegt an der Grenzfläche zum CdS sowohl im Grenzflächen-Experiment als auch im Sputtertiefenprofil bei 0.35 eV. Im Volumen des CIGS liegt das Valenzbandmaximum bei 0.5 eV.

Der Valenzbandversatz kann aus der Differenz zwischen den Verläufen der beiden Valenzbänder bestimmt werden. Hierzu wird der Wert des Valenzbandmaximums von CdS bei einer Sputterzeit von 1000 s und der Wert des Valenzbandmaximums von CIGS bei einer Sputterzeit von 4000 s verwendet. Dies ergibt einen Wert von 1.0 ± 0.1 eV.

Beide Experimente zur Bestimmung der Bandanpassung weisen für CBD-CdS die gleichen Anfangs- bzw. Endwerte für die Positionen der Valenzbandmaxima für CdS als auch CIGS auf. Des weiteren unterscheiden sich die erhaltenen Valenzbandversätze nur im Rahmen der Mes-

sunsicherheit. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden wird unter Berücksichtigung aller Messergebnisse in Abschnitt 5.5.6 durchgeführt.

5.5.3 CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6}

Alternativ zum CBD-CdS Puffersystem kann ein ZnO_{1-x}S_x Puffer mittels der chemischen Badabscheidung hergestellt werden. Die Detailspektren der Emissionslinien des Grenzflächenexperiments der Grenzfläche CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Selbst nach einer Depositionszeit von 15 min sind in den Detailspektren des CIGS-Absorbers deutlich Intensitäten detektierbar. Auch das Valenzband zeigt bei niedrigen Bindungsenergien noch Komponenten des CIGS Absorbers. Diese beiden Beobachtungen lassen auf eine Schichtdicke kleiner 10 nm schließen, bzw. deuten auf eine unvollständige Bedeckung hin. Die unvollständige Bedeckung wird bei der Betrachtung des REM-Bildes in Abbildung 5.20 bestätigt.

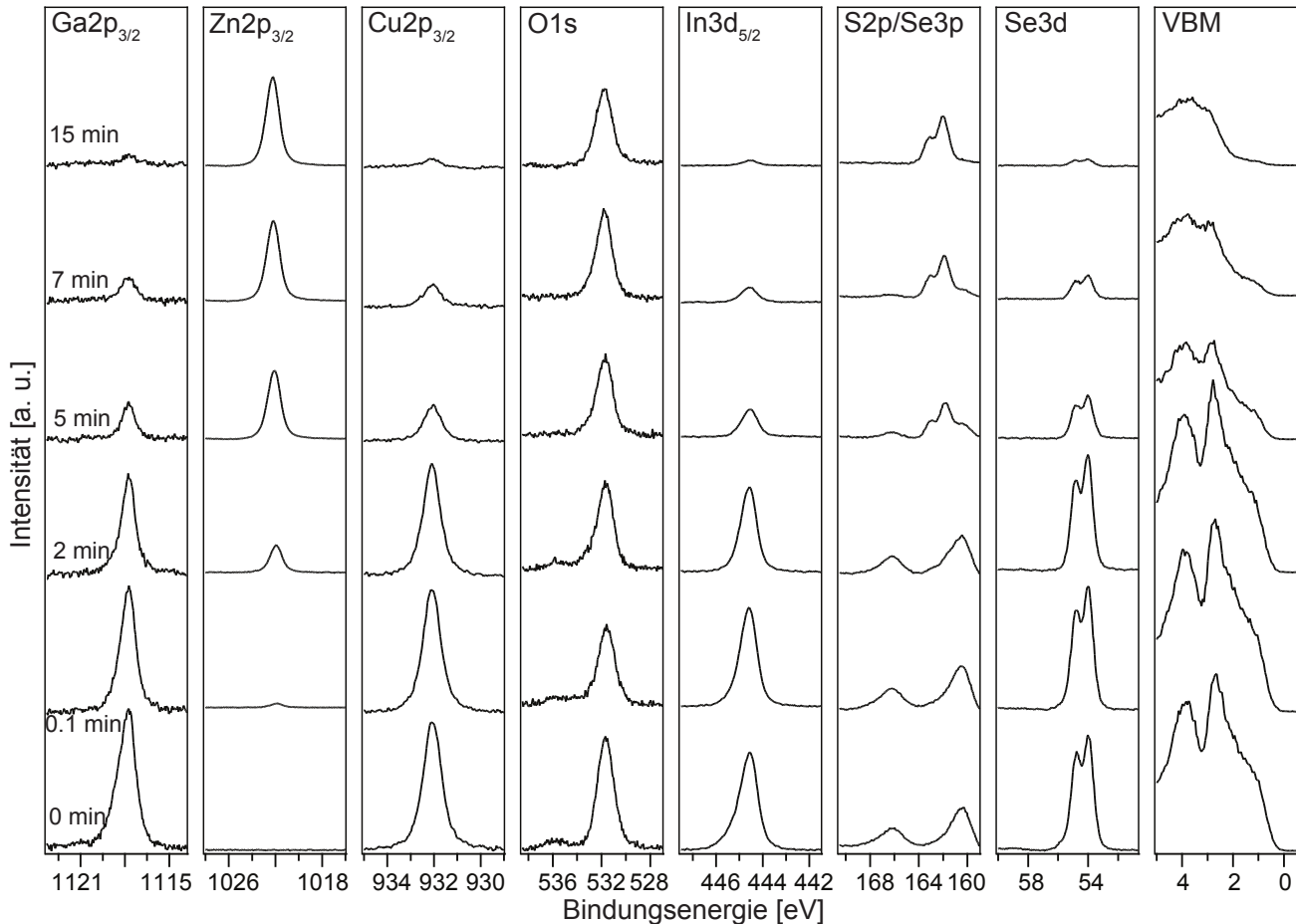


Abbildung 5.19: Emissionslinien für das Grenzflächenexperiment der CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Grenzfläche.

Die Emissionslinien des CIGS Absorbers weisen keine Anzeichen von Oxidation in Form von Schultern bei höheren Bindungsenergien auf und deren Bindungsenergien bleiben über das

gesamte Grenzflächenexperiment nahezu konstant. Die Emissionslinien $\text{Zn}2p_{3/2}$ und $\text{S}2p$ besitzen ebenfalls über die Schichtdickenvariation konstante Bindungsenergien. Hierbei ist die $\text{S}2p$ Emissionslinie erst nach 2 min Abscheidedauer in der linken Flanke der $\text{Se}3p$ Emissionslinie zu erkennen. Die $\text{Zn}2p_{3/2}$ Emissionslinie ist schon nach dem kurzen Eintauchen des CIGS Absorber in das chemische Bad zu detektieren.

Das Valenzbandmaximum für CIGS beträgt 0.4 eV und das für $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ bei einer Abscheidedauer von 15 min 2 eV. In den Emissionslinien des Sauerstoffs ist keine Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen, welche auf die Anwesenheit von Oxiden im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ hindeuten würde. Die Oxidkomponente wird jedoch durch die Emissionslinie der adsorbierten Hydroxide und des adsorbierten Wassers überdeckt.

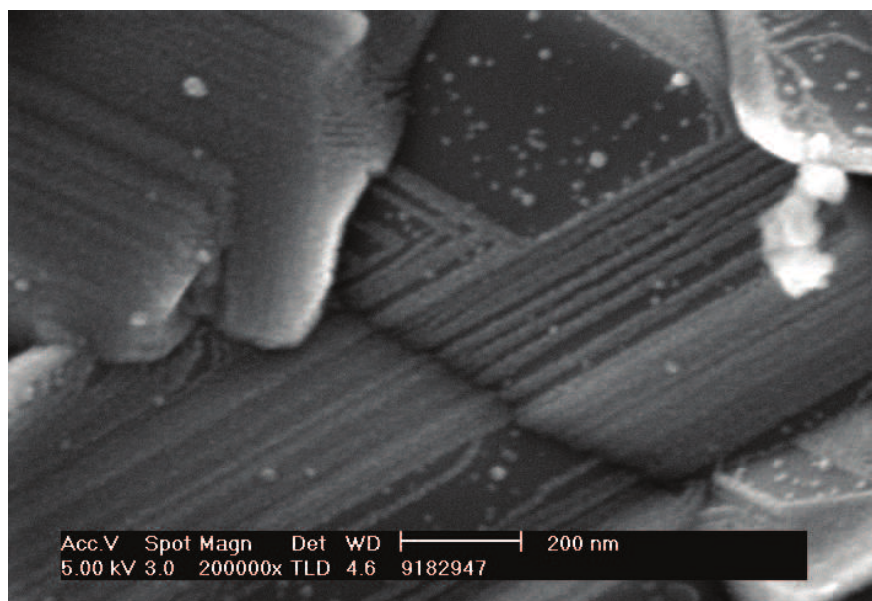


Abbildung 5.20: REM-Bild einer unvollständig bedeckten $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Probe. Das Substrat (CIGS) ist als dunkle Flächen unter der hellen $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Pufferschicht zu erkennen.

Dies wird bei der Betrachtung des Sputtertiefenprofils in Abbildung 5.21 bestätigt. Bereits nach dem ersten Sputterschritt verringert sich in der Emissionslinie von $\text{O}1s$ der Anteil der Oberflächenadsorbate bei höheren Bindungsenergien und der Anteil der Oxide im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ bei niedrigeren Bindungsenergien wird deutlich sichtbar. Der Anteil der Oberflächenadsorbate sollte nach wenigen Sputterschritten nahezu vollständig entfernt sein. Aufgrund von Abschattungseffekten und „knock-in“ Effekten kann jedoch eine geringe Intensität an Adsorbaten verbleiben. Die hier beobachtete Intensität der Sauerstoffemission ist dafür jedoch zu hoch, was darauf schließen lässt, dass die detektierten Hydroxid-Gruppen Teil der Schicht sind und es sich somit um eine $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ -Schicht handelt.

Des Weiteren zeigt das Spektrum des Schwefels bei einer Bindungsenergie von 170 eV keine Intensität, was die Anwesenheit von Sulfat (SO_4^{2-} -Gruppen) ausschließen lässt. Die Emis-

onslinien von $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Se}3d$ zeigen die bereits im vorherigen Sputtertiefenprofil beobachteten metallischen Komponenten, die für Gallium und Indium bei niedrigeren Bindungsenergien und für Selen bei höheren Bindungsenergien liegen.

Nach einer Sputterzeit von 2000 s verschwindet die $\text{S}2p$ und die $\text{O}1s$ Emissionslinie vollständig, so dass spätestens hier die Pufferschicht endet. Nach dem letzten Sputterschritt nach einer Sputterzeit von 5580 s ist die Intensität der $\text{Zn}2p_{3/2}$ Emissionslinie aber immer noch größer als null.

Die Bindungsenergien sowohl der CIGS als auch der $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Emissionslinien verschieben bis zu einer Sputterdauer von 2000 s zu höheren Bindungsenergien. Das Valenzbandmaximum des CIGS beträgt 0.3 eV, das von $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ 1.8 eV.

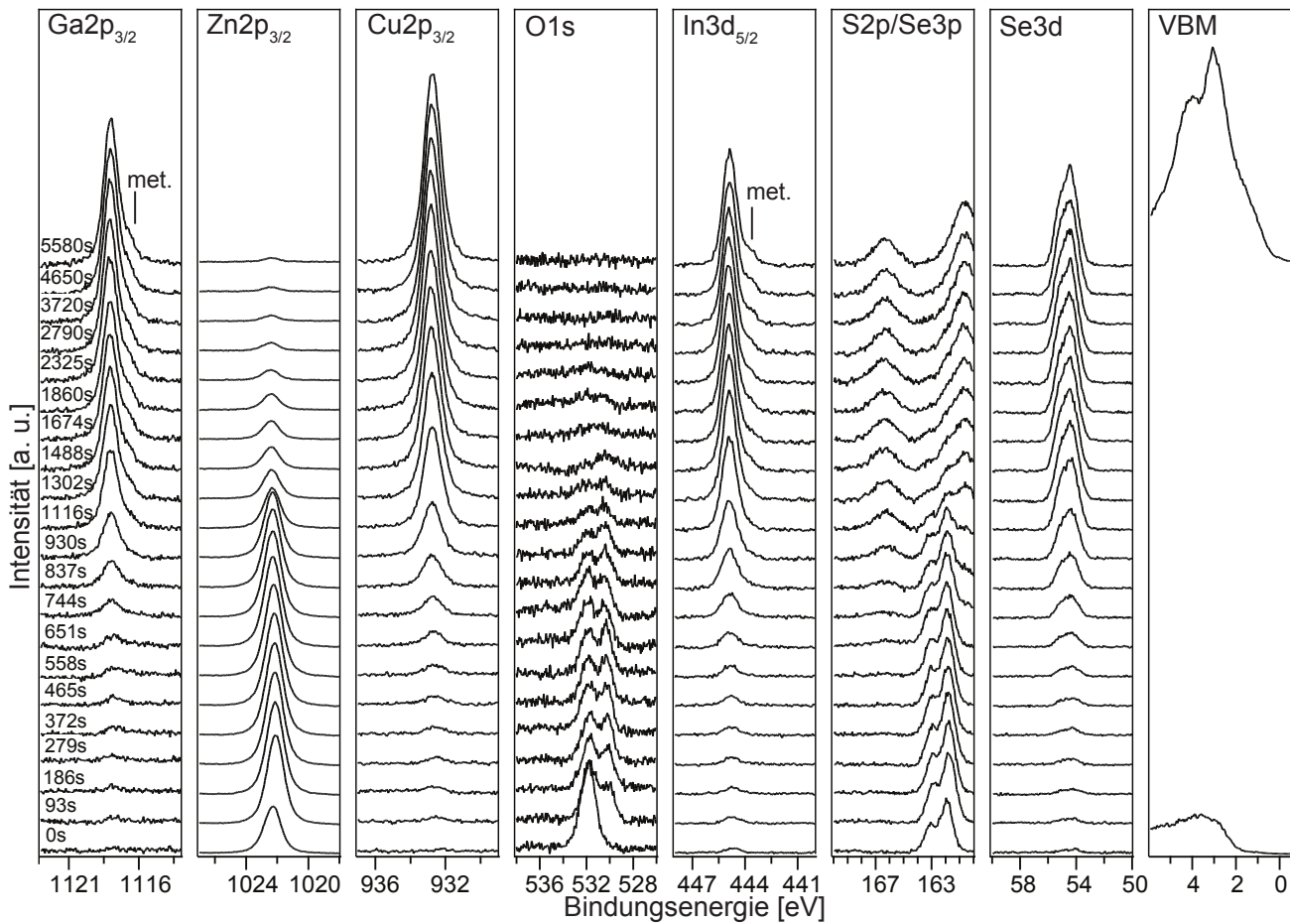


Abbildung 5.21: Emissionslinien der Grenzfläche $\text{CIGS/CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ beim Sputtertiefenprofil (Probe 9274403).

Aufgrund der bereits besprochenen unvollständigen Bedeckung der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht ist in dem Bandverlauf des Grenzflächen-Experiments bzw. des Sputtertiefenprofils (siehe Abbildung 5.22) bis zum letzten Depositionsschritt bzw. vor dem ersten Sputterschritt das Valenzbandmaximum des CIGS zu sehen. Im Grenzflächen-Experiment zeigt das Valenzbandmaximum des CIGS einen konstanten Verlauf mit guter Übereinstimmung der $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ und $\text{In}3d_{5/2}$ Emissionslinien, während die Emissionslinie von $\text{Se}3d$ einen Abfall des Valenzbandmaximum mit steigender

Schichtdicke anzeigt.

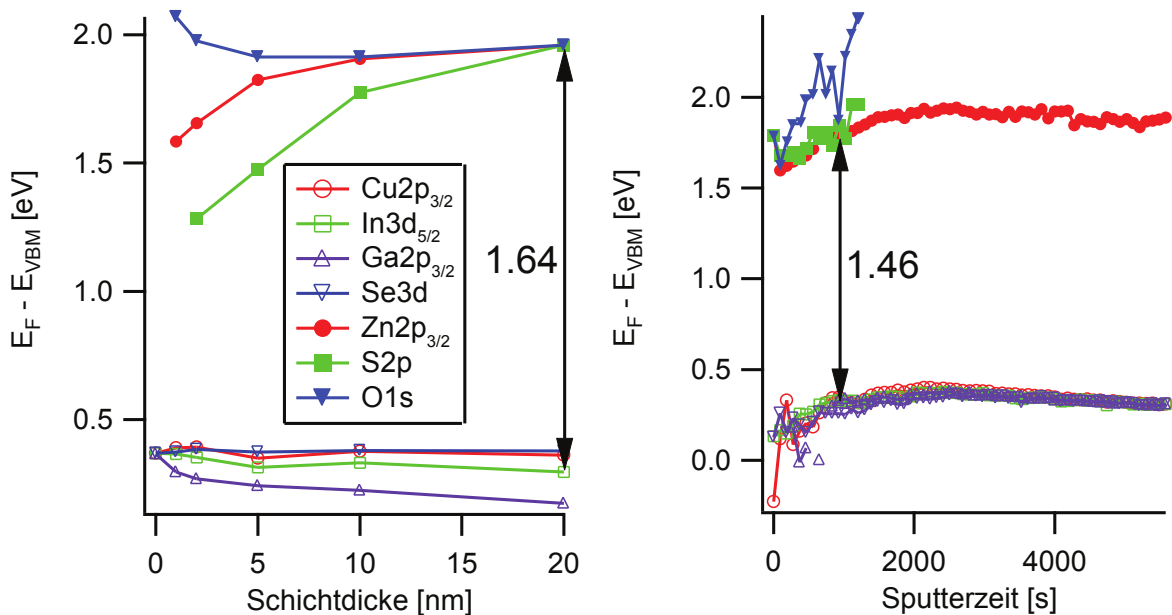


Abbildung 5.22: Bandanpassung für CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} bestimmt mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertiefenprofils (rechts). Die resultierenden Valenzbandversätze sind eingezeichnet.

Die aus der S2p bzw. Zn2p_{3/2} Emissionslinie abgeleitete Lage des Valenzbandmaximum des ZnO_{0.4}S_{0.6} zeigt für Zn2p_{3/2} und S2p unterschiedliche Werte. Dies wurde bei CdS auf CIGS nicht beobachtet, wird aber in der Literatur öfter bei der Deposition von II-VI Halbleitern auf Oxid-Substraten beobachtet [95, 210]. In der Literatur ist das bei der aus der Emission des Anions bestimmte Valenzbandmaximum zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das hier beobachtete Verhalten ist umgekehrt und das Anion ist zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Hierbei ist aber die Beziehung von Substrat und zu deponierendes Material umgekehrt, da ein Oxid auf einem Halbleiter abgeschieden wurde. Der Ursprung dieser Aufspaltung kann aber an dieser Stelle nicht erklärt werden.

Das O1s Signal verhält sich bei kleinen Schichtdicken qualitativ anders als das S2p Signal, in dem es einen Abfall des Valenzbandmaximums mit steigender Schichtdicke zeigt und keinen Anstieg. Dies ist damit zu begründen, dass die Oxidkomponente des ZnO_{0.4}S_{0.6} in der O1s Emissionslinie von der Hydroxidkomponente dominiert wird. Besonders bei geringen Schichtdicken, sprich geringen Intensitäten sind diese nicht voneinander zu trennen (siehe Abbildung 5.19). Da die Hydroxidkomponente bei höherer Bindungsenergie liegt, verschiebt diese das Valenzbandmaximum der O1s Emissionslinie bei geringen Schichtdicken zu höheren Werten. Der Valenzbandversatz wird bei einer Schichtdicke von 20 nm auf 1.64 ± 0.1 eV bestimmt.

Bei der Betrachtung der Bandanpassung, die über das Sputtertiefenprofil bestimmt wurde, fällt zuerst auf, dass die Signale der S2p und der O1s Emissionslinie schon nach 1000 s verschwinden,

was auf eine vergleichsweise geringe Schichtdicke hindeutet. Auch hier liegt das O1s Signal aus den oben erläuterten Gründen bei zu hoher Bindungsenergie und zeigt einen für die Bandanpassung nicht relevanten Verlauf. Der Verlauf der restlichen Emissionslinien hingegen ist bis auf den Bereich der ersten Sputterschritte parallel. Das Valenzbandmaximum des CIGS liegt energetisch auf der selben Lage wie beim Grenzflächen-Experiment und der Variationsbereich des Valenzbandmaximums des $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ entspricht sich in beiden Fällen. Es ergibt sich ein ΔE_{VB} von 1.5 ± 0.1 eV.

Zur Überprüfung dieses Ergebnisses mit einer unvollständig geschlossenen CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht wurden CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Proben mit einem sogenannten „Seed Layer“ (SL) hergestellt. Diese unterscheiden sich von den normalen CBD-Proben durch einen zweiten Depositionsschritt im chemischen Bad, der zu einer größeren Schichtdicke führt. Die Detailspektren zu dem Grenzflächenexperiment und dem Sputtertiefenprofil sind dem Anhang zu entnehmen, die erhaltenen Bandanpassungen sind in Abbildung 5.23 gezeigt.

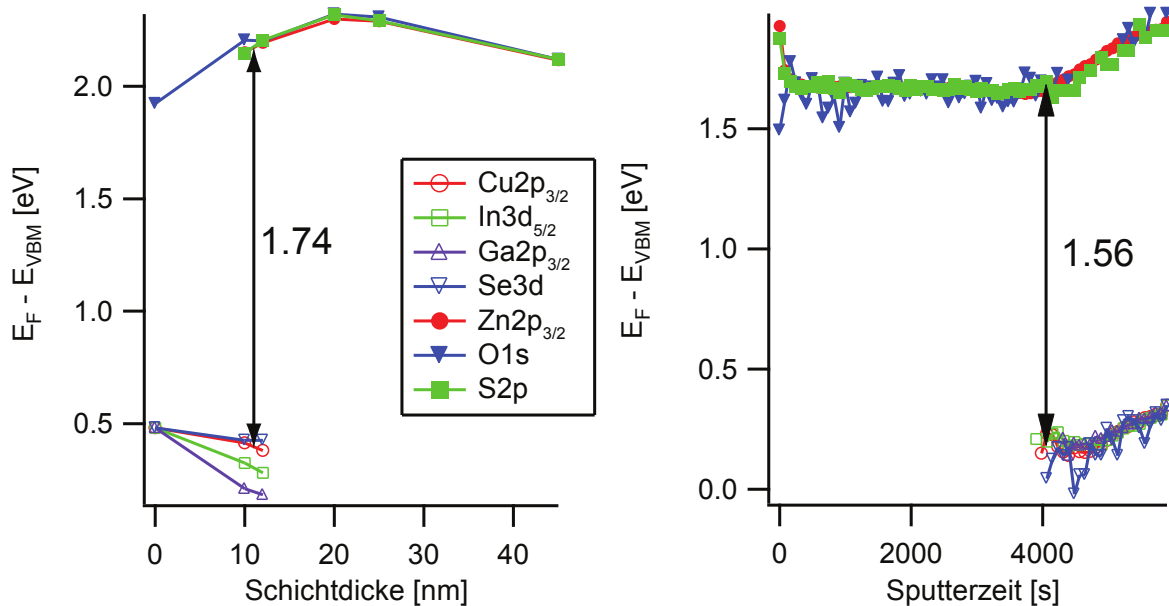


Abbildung 5.23: Bandanpassung für CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ mit Seed Layer bestimmt mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertiefenprofils (rechts). Die resultierenden Valenzbandversätze sind eingezeichnet.

Im Vergleich zum Grenzflächen-Experiment der CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht zeigt die CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht mit Seed Layer ein um 0.1 eV höheres Valenzbandmaximum des CIGS und ein um 0.2 eV höheres Valenzbandmaximum des $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ bei einer Schichtdicke von 10 nm. Das Valenzbandmaximum der dicken Seed Layer Schicht liegt bei 2.1 eV. Der bestimmte Valenzbandversatz beträgt 1.74 ± 0.1 eV.

Das Sputtertiefenprofil der Seed Layer Probe zeigt zu Anfang ein Valenzbandmaximum der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht von 2.0 eV und fällt nach den ersten Sputterschritten auf einen Wert von 1.7 eV ab. Dieser bleibt über die gesamte Schichtdicke bis zur Detektion der Emissionslinien

vom CIGS konstant. Das Valenzbandmaximum des CIGS beginnt bei einem Wert von 0.2 eV und steigt dann parallel zum Valenzbandmaximum des $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ auf 0.4 eV an. Ab einer Sputterzeit von 4000 s ist der Verlauf der Bänder parallel und deren Abstand beträgt 1.56 ± 0.1 eV.

5.5.4 CIGS/RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$

Die Abscheidung der RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ Pufferschicht wurde mit einem ZnS Target durchgeführt, das eine nicht quantifizierte Menge an Sauerstoff beinhaltet hat. Im Sputtergas befand sich kein Sauerstoff. Die Zusammensetzung der Pufferschicht wurde nachträglich mit EDX und XPS bestimmt.

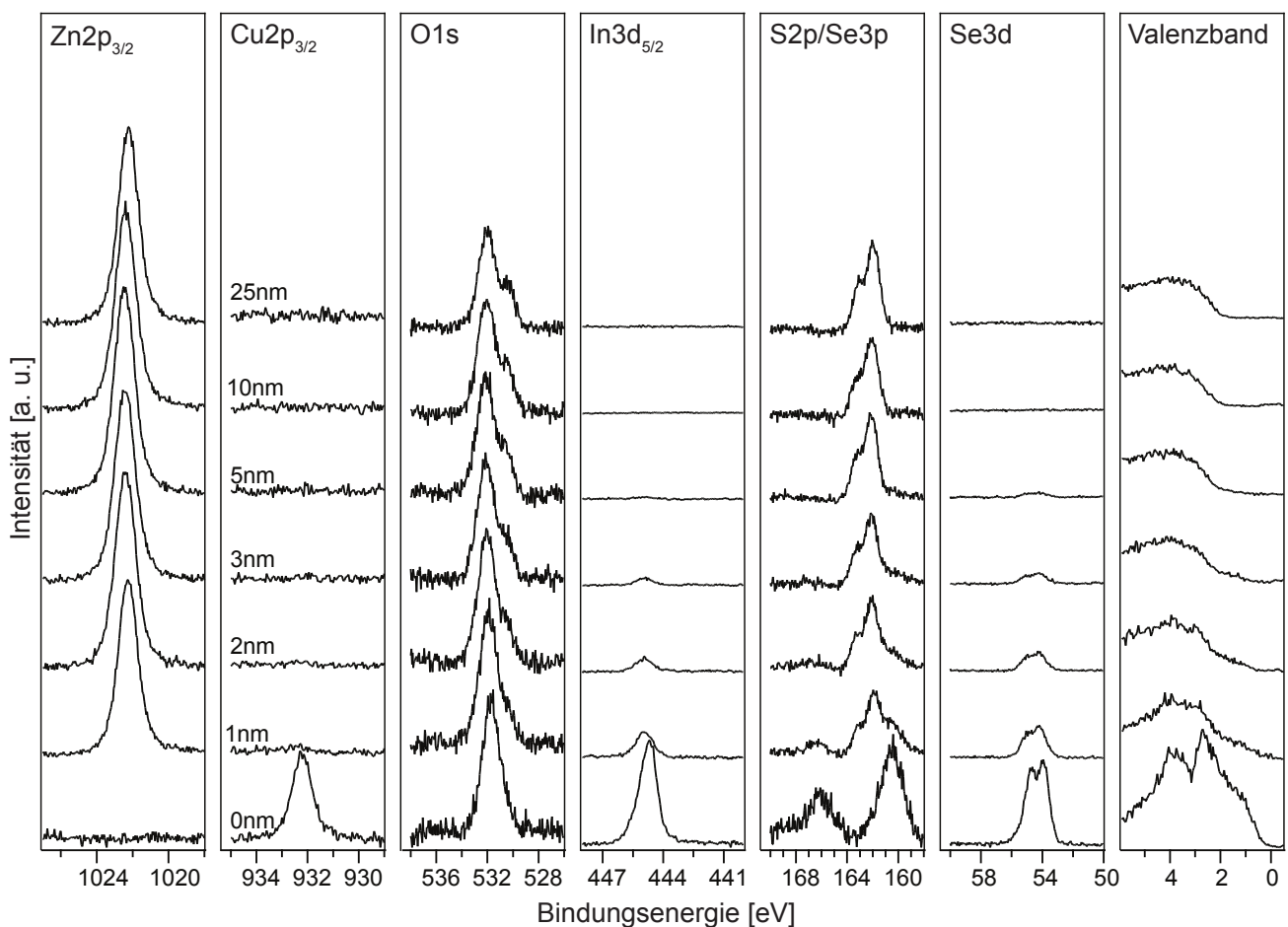


Abbildung 5.24: Emissionslinien für das Grenzflächenexperiment der CIGS/RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ Grenzfläche.

In den Detailspektren des Grenzflächenexperiments zwischen CIGS und RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ sind die entsprechenden Depositionsschritte in Abbildung 5.24, mit den in Tabelle 5.4 abgeschätzten Schichtdicken, gekennzeichnet. Die RF- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Pufferschichten zeigen im Gegensatz zur CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Pufferschicht eine vollständige Bedeckung. Die Emissionslinie von O1s weist zwei Komponenten auf. Die bei niedrigeren Bindungsenergien kann $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ und die bei

höheren Bindungsenergien der Adsorbatkomponente der Sauerstoffemissionslinie zugeordnet werden. Die Emissionslinie des $\text{Cu}2p_{3/2}$ verschwindet schon nach dem ersten Depositionsschritt vollständig, während die Emissionslinien von $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Se}3d$ noch bis zu 5 nm Schichtdicke zu erkennen sind. Die $\text{S}2p$ Emissionslinie ist schon bei dem ersten Depositionsschritt gut zu sehen. Diese Beobachtungen deuten auf eine höhere Schichtdicke als die abgeschätzten 1 nm hin. Die Emissionslinie von $\text{Se}3p$ zeigt für das reine CIGS keine Asymmetrie, wie bei den CBD-Proben beobachtet. Sowohl die Bindungsenergien des CIGS als auch die des Puffermaterials verschieben sich mit zunehmender Pufferdicke zu höheren Bindungsenergien. Das Valenzbandmaximum von CIGS liegt zu Beginn bei 0.3 eV, das Valenzbandmaximum der dicken $\text{RF-ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ Schicht bei 1.9 eV.

In Abbildung 5.25 ist die Entwicklung der Bindungsenergie der Emissionslinien beim Sputtertiefenprofil für die Grenzfläche $\text{CIGS/RF-ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ zu sehen. Bei Betrachtung der $\text{O}1s$ Emissionslinie ist schon vor dem Sputtern deutlich eine Oxidkomponente bei niedrigen Bindungsenergien als Schulter zu erkennen. Dies lässt im Vergleich zu der $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Probe auf einen höheren Sauerstoffanteil in der $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Schicht schließen. Außerdem verschwindet nach einigen Sputterschritten die Hydroxidkomponente bei höheren Bindungsenergien vollständig, was bedeutet, dass das Hydroxid von Oberflächenadsorbaten und nicht aus der Schicht stammt.

Die Emissionslinien des CIGS tauchen nach 2025 s Sputterzeit auf. Hierbei sind im weiteren Verlauf des Sputtertiefenprofils bei den Emissionslinien von $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Se}3d$ metallische Komponenten als Schultern an der Hauptemissionslinie zu erkennen.

Sowohl die Bindungsenergien des Puffers als auch des CIGS fallen zunächst innerhalb weniger Sputterschritte zu niedrigeren Bindungsenergien ab um dann einen konstanten Verlauf zu zeigen. Die Bindungsenergien des Puffermaterials verschieben beim Auftreten der Emissionslinien des CIGS Absorbers zu höheren Bindungsenergien. Das Valenzbandmaximum des $\text{RF-ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ Puffers beträgt zu Anfang des Sputtertiefenprofils 2 eV und das Valenzbandmaximum des CIGS Absorbers nach dem letzten Sputterschritt 0.23 eV.

Nach dem Beenden des Experiments verbleibt eine Intensität für die Emissionslinien von $\text{Zn}2p_{3/2}$ und von $\text{O}1s$ erhalten. Die erzielte Sputtertiefe liegt bei 46 nm. Dies lässt die Diffusion von Zn und O in den CIGS-Absorber nicht vollständig ausschließen. Nakada et al. fanden eine 30 nm tiefe Zn Diffusion und eine 10 nm tiefe S Diffusion in CIGS ausgehend von einer CBD-ZnOS Schicht [211]. Beim Sputtern von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ wird durch die höhere Temperatur und die Natur des Sputterprozesses eine größere Eindringtiefe der Elemente und eine höhere Konzentration erwartet.

Die aus dem Grenzflächenexperiment und dem Sputtertiefenprofil resultierende Bandanpassung ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Das im Grenzflächen-Experiment gezeigte Valenzbandmaximum von $\text{RF-ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ weist den schon zuvor bei den $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Proben beobachteten Verlauf auf. Hierbei liegen die Werte für die Anionen, sprich Sauerstoff und Schwefel bei niedrigeren Energien. Das Valenzbandmaximum vom CIGS zeigt einen qualitativ anderen Verlauf

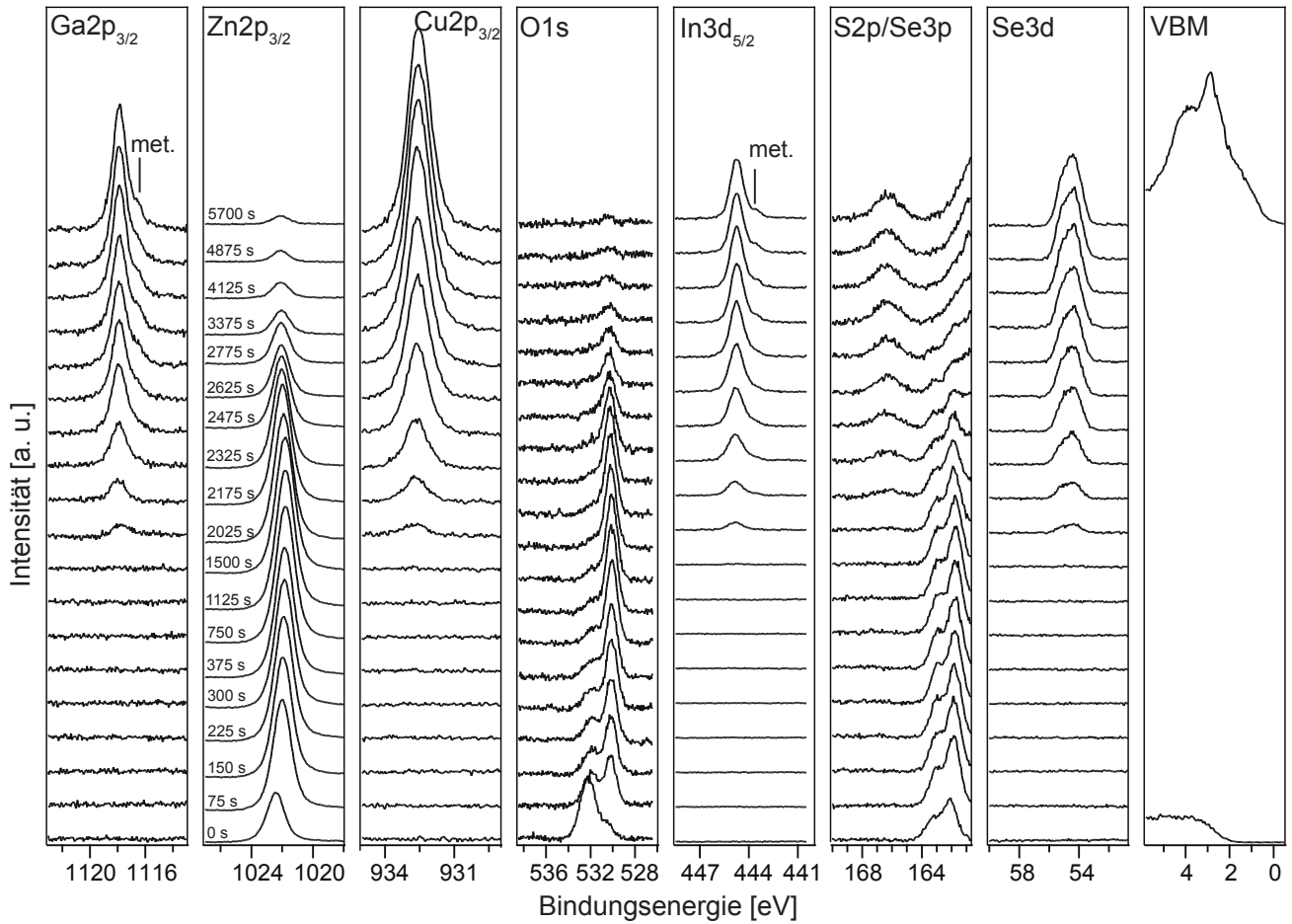


Abbildung 5.25: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} beim Sputter-tiefenprofil der Probe 9185531.

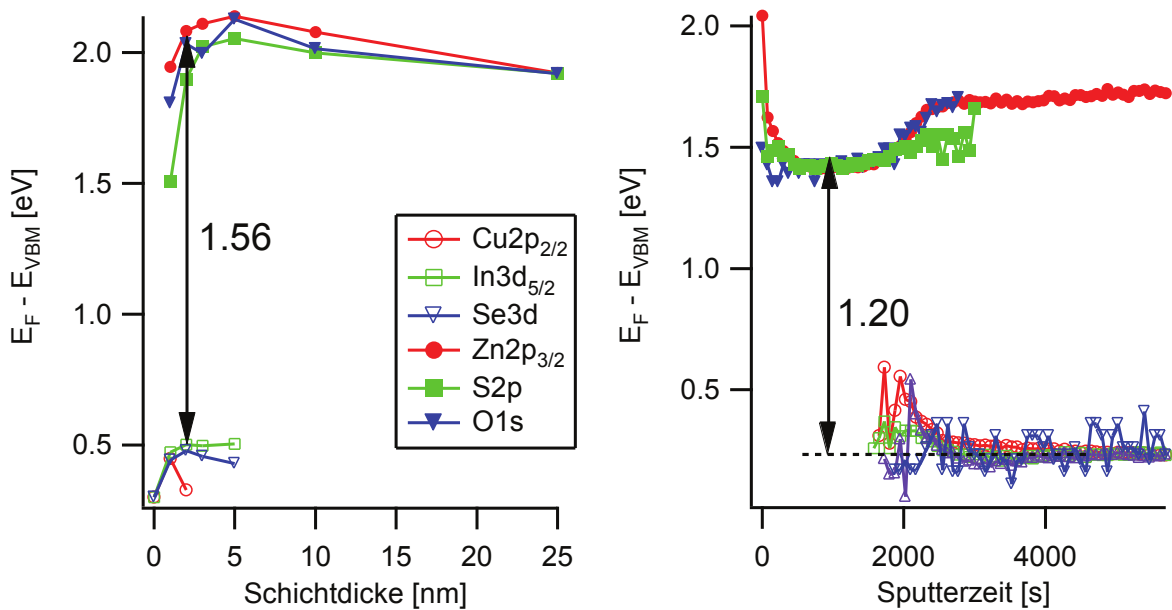


Abbildung 5.26: Bandanpassung für RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} bestimmt mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertieftiefenprofils (rechts). Die resultierenden Valenzbandversätze sind eingezeichnet.

als in den Grenzflächenexperimenten mit CBD-Proben. Dort ist das Valenzbandmaximum nach Deposition der CBD-Schicht leicht abgefallen; hier steigt das Valenzbandmaximum nach der Deposition von RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} von 0.2 eV bis auf 0.5 eV an. Die Diskussion dieses Verhaltens wird in Abschnitt 5.5.6 geführt. Der resultierende Valenzbandversatz wurde zwischen den Emissionslinien von Zn2p_{3/2} und In3d_{5/2} auf 1.56±0.1 eV bestimmt.

Im Sputtertiefenprofil zeigt sich für die Emissionslinien des Puffers ein ähnlicher Verlauf wie bei den CBD-Puffern. Die anfängliche Position des Valenzbandmaximums verringert sich innerhalb weniger Sputterschritte und bleibt dann bis zum ersten Auftreten der CIGS Emissionslinien konstant, um dann wieder an zu steigen. Nach dem Anstieg kann bei den Emissionslinien von S2p und O1s keine Intensität mehr detektiert werden. Das Valenzbandmaximum des CIGS verhält sich anders, als in den vorherigen Sputtertiefenprofilen beobachtet: Das Valenzbandmaximum startet bei einem erhöhten Wert von 0.5 eV und fällt auf einen geringeren Wert ab. Sobald keine O1s und S2p Intensitäten mehr detektierbar sind, bleibt das Valenzbandmaximum konstant auf einem Wert von 0.2 eV. Der Valenzbandversatz wird als Abstand zwischen den beiden horizontal verlaufenden Teilen der beiden Valenzbänder auf 1.2±0.1 eV bestimmt.

Aufgrund der nahezu identischen Zusammensetzung der Probe RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} und RF-ZnO_{0.5}S_{0.5} wird auf eine Besprechung der Detailspektren und der Bandanpassung an letzterer Grenzfläche verzichtet, da diese analog zum RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} erfolgt und keine neuen Erkenntnisse erbringt. Die entsprechenden Abbildungen sind dem Anhang zu entnehmen.

5.5.5 CIGS/RF-ZnO_{0.8}S_{0.2}

Die Abscheidung der RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} Pufferschicht wurde mit einem ZnS Target durchgeführt, das eine nicht quantifizierte Menge an Sauerstoff beinhaltet hat. Im Sputtergas befand sich zusätzlich 0.3 % Sauerstoff. Die Zusammensetzung der Pufferschicht wurde nachträglich mit EDX und XPS bestimmt.

In Abbildung 5.27 sind die Detailspektren der Emissionslinien für das Grenzflächenexperiment zwischen CIGS und RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} gezeigt. Die Detailspektren des Sputtertiefenprofils befinden sich im Anhang. Aufgrund der höheren Sauerstoffkonzentration in der RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} Schicht im Vergleich zur RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} Schicht ist die Oxidkomponente bereits vor dem Erreichen einer deckenden Schicht als Schulter in der Emissionslinie von O1s zu erkennen. Des Weiteren zeigt die Emissionslinie von S2p eine Komponente bei 170 eV. Diese ist Sulfaten (SO₄²⁻) zuzuordnen. Die Emissionslinien von In3d_{5/2} und Se3d sind bis zu einer Schichtdicke von 10 nm zu identifizieren. S2p und Zn2p_{3/2} sind schon beim ersten Depositionsschritt deutlich zu erkennen.

Die Bindungsenergien des CIGS als auch des Puffers steigen mit zunehmender Schichtdicke an. Das Valenzbandmaximum von CIGS vor der Abscheidung liegt bei 0.5 eV, das von RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} nach der Abscheidung bei 2.4 eV.

Die Bandanpassung für das Grenzflächen-Experiment zeigt für das Valenzbandmaximum den

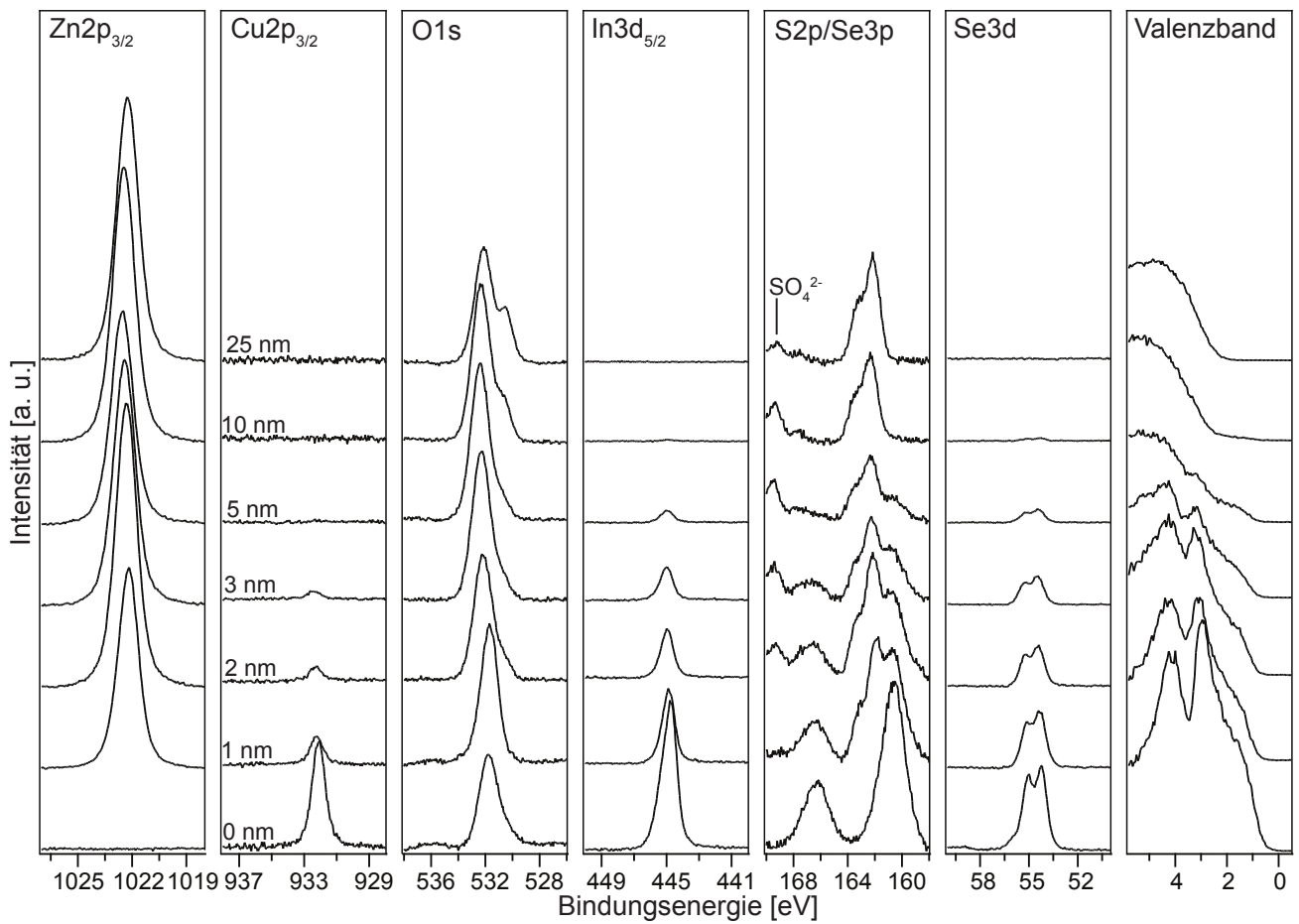


Abbildung 5.27: Emissionslinien für das Grenzflächenexperiment der CIGS/RF- $\text{ZnO}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ Grenzfläche.

gleichen Verlauf wie für die CIGS/RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} Grenzfläche. Das Valenzbandmaximum des RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} liegt bei 2.4 eV für eine dicke Schicht und somit höher als das Valenzbandmaximum von RF-ZnO_{0.45}S_{0.55}. Dieses Verhalten war zu erwarten, da sich das Valenzbandmaximum mit steigendem Sauerstoffgehalt (größer 50 %) zu höheren Werten hin verschieben sollte [119]. Das Valenzbandmaximum des CIGS zeigt eine leicht erhöhte Position im Vergleich zum RF-ZnO_{0.45}S_{0.55} und steigt von 0.5 eV auf 0.7 eV an. Insgesamt resultiert ein höherer Valenzbandversatz von 1.84 ± 0.1 eV im Vergleich zu der Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.45}S_{0.55}.

Das Sputtertiefenprofil zeigt im Valenzbandmaximum der RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} Schicht einen Abfall von 2.5 eV auf einen Wert von 2.0 eV. Dieser Wert bleibt bis zum Auftauchen der Emissionslinien vom CIGS konstant und steigt dann auf 2.2 eV an. Der Valenzbandversatz für die Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} bestimmt sich mittels des Sputtertiefenprofils auf 1.71 ± 0.1 eV.

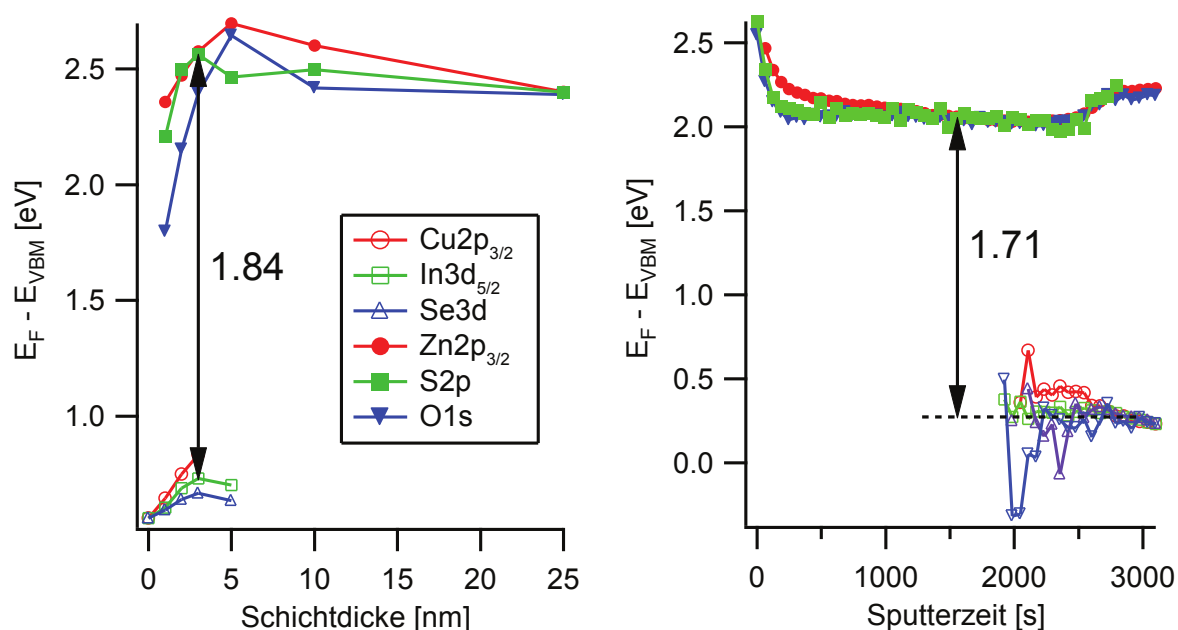


Abbildung 5.28: Bandanpassung für RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} bestimmt mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertiefenprofils (rechts). Die resultierenden Valenzbandversätze sind eingezeichnet.

5.5.6 Diskussion zur Bandanpassung

In den Grenzflächenexperimenten ist die Oxid-Komponente des Sauerstoffs für die ZnO_{1-x}S_x Puffer aufgrund der teilweise geringen Konzentration nicht oder nur als Schulter zu erkennen, da diese von der Hydroxid-Komponente überlagert wird. Für CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} kann daher die O1s Komponente nicht zur Bestimmung des Valenzbandmaximums herangezogen werden.

Bereits nach den ersten Sputterschritten wird ein Großteil der Adsorbate entfernt. Dies ist im Detailspektrum der O1s Emissionslinien zu erkennen. Jedoch bleibt über die gesamte Schichtdicke der Pufferschichten eine Hydroxid-Komponente bestehen. Diese ist bei der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6}

Pufferschicht zu groß um nur von Adsorbaten zu stammen.

Ein generell beobachteter Trend in dem Verlauf der Valenzbandmaxima des CIGS ist, dass sich dessen Bindungsenergie bei einer Grenzflächenbildung mit CBD-Proben zur Grenzfläche hin verringert und bei einer Grenzflächenbildung mit RF-ZnOS Puffern an der Grenzfläche zu höheren Werten verschiebt. Das höhere Valenzbandmaximum im CIGS nach RF-Deposition im Vergleich zur chemischen Badabscheidung deutet auf eine höhere n-Dotierung an der Oberfläche des CIGS-Absorbers hin. Dies könnte durch eine Dotierung mit Zn, welches durch den Sputterprozess in die CIGS-Schicht implementiert wurde, geschehen sein. Das Zink baut sich hier auf Kupferplätzen in das Gitter ein (Zn_{Cu}) und wirkt als ein Donator [98]. Beim CBD-Prozess herrschen im Vergleich zum Sputtern mildere Bedingungen, was den Einbau von Zn in die CIGS-Schicht unwahrscheinlicher macht.

Die maximalen Sputtertiefen sind, außer im Fall von CBD-CdS, nicht tief genug um eine Diffusion von Spezies aus dem Puffermaterial in die CIGS-Schicht aus zu schließen. Bei CBD-CdS wird das bestimmte Cd-Signal auf Abschattungs- und „knock-in“ Effekte zurück geführt. Eine Unterscheidung dieser beiden Effekte von einer Diffusion ist nicht möglich. Zur Unterscheidung dieser Effekte müssen weitere Messungen mit einer rotierenden Probe durchgeführt werden, um die Abschattungseffekte zu eliminieren. Hierzu wären auch Proben mit geringeren Oberflächenrauigkeiten hilfreich. Zur Unterdrückung der Diffusion wäre eine zusätzliche Kühlung der Probe notwendig. Durch Berücksichtigung von diesen experimentellen Versuchsparametern wäre eine genauere Aussage über die Diffusion von Zink und Cadmium aus dem Puffer in den CIGS Absorber möglich.

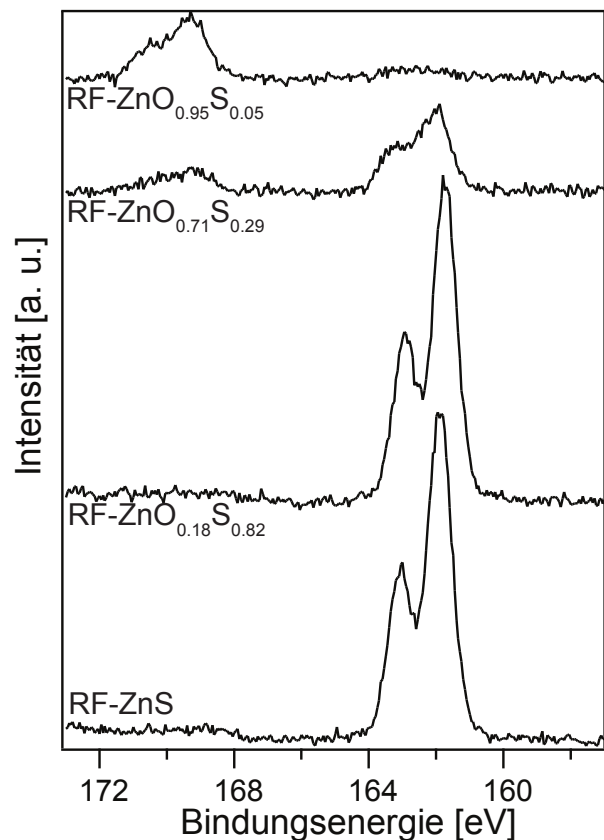
In den Sputtertiefenprofilen wird das Kation des Puffers, sprich Cadmium oder Zink, bis in eine größere Tiefe detektiert als dies für Schwefel und Sauerstoff der Fall ist. Dieser Bereich spielt für die Bestimmung der Bandanpassung keine Rolle, da aufgrund der Abwesenheit des Schwefels und des Sauerstoffs davon auszugehen ist, dass die Pufferschicht hier nicht mehr existiert.

Tabelle 5.12: Vergleich der Valenzbandversätze ΔE , die über das Grenzflächenexperiment (GF) und über ein Sputtertiefenprofil (STP) bestimmt wurden. Alle Angaben sind in Elektronenvolt.

Proben#	Bemerkung	ΔE_{GF}	ΔE_{STP}
9227156	CBD-CdS	1.18	1
9227033	CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	1.64	1.46
9218524	CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ SL	1.74	1.56
9185531	RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$	1.56	1.2
9185566	RF- $\text{ZnO}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	1.68	1.31
9185638	RF- $\text{ZnO}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	1.84	1.71

Tabelle 5.12 zeigt die Bandanpassungswerte für die verschiedenen Puffersysteme, die mittels Grenzflächenexperiment (GF) und Sputtertiefenprofile (STP) bestimmt wurden. Hierbei zeigen nur die beiden Proben RF- $\text{ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ und RF- $\text{ZnO}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ einen Unterschied der beiden

Abbildung 5.29: Detailspektren der S2p Emissionslinie für unterschiedliche Schwefelgehalte von $\text{RF-ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Proben. Ab einem Schwefelgehalt von 0.29 ist eine zusätzliche Emission von Sulfat-Verbindungen bei einer Bindungsenergie von 170 eV zu sehen.



Valenzbandversätze zueinander, der über der Messgenauigkeit liegt, und einen Wert von 0.3 eV besitzt. Die Werte, die aus dem Sputtertiefenprofil bestimmt wurden liegen mit 1.2 und 1.3 eV im Bereich von ZnS, während die Zusammensetzung der beiden Proben ungefähr 50 % Sauerstoff enthält. Somit ist im Fall von $\text{RF-ZnO}_{0.45}\text{S}_{0.55}$ und $\text{RF-ZnO}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ zu schlussfolgern, dass die mittels des Grenzflächenexperimentes bestimmten Valenzbandversätze die belastbareren Werte darstellen.

Generell ist zu erkennen, dass die mittels Sputtertiefenprofil bestimmten Valenzbandversätze bei geringeren Werten liegen als die mittels Grenzflächenexperiment bestimmten Valenzbandversätze. Es wird davon ausgegangen, dass die reduzierenden Bedingungen beim Sputtern zu diesem geringeren Valenzbandversatz führen. Dies wird bei Rekapitulation der Ergebnisse aus Abschnitt 5.3 deutlich: Durch das Sputtern ändert sich die Bindungsenergie der Emissionslinien des CIGS deutlich um 0.2 bis 0.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien (für $\text{Ga}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ und $\text{In}3d_{5/2}$) bzw. zu höheren Bindungsenergien für $\text{Se}3d$, während sich die Bindungsenergien von $\text{Cd}3d_{5/2}$ und $\text{S}2p$ in CdS nur um 0.1 eV und die von $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$ und $\text{S}2p$ in $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ um 0.1 bis 0.2 eV ändern. Die Differenz dieser Bindungsenergieänderung entspricht in etwa den um 0.1 eV geringeren ΔE_{STP} im Vergleich zu ΔE_{GF} .

5.6 Temperaturbehandlung der Pufferschichten

Wie in den JV-Kennlinien in Abbildung 5.30 zu sehen ist, verbessern sich die Kenndaten der Solarzelle mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Pufferschicht nach einem Heizschritt bei 200 °C für 30 min. Hierdurch steigen sowohl die Leerlaufspannung, als auch der Kurzschlussstrom und der Füllfaktor an [212].

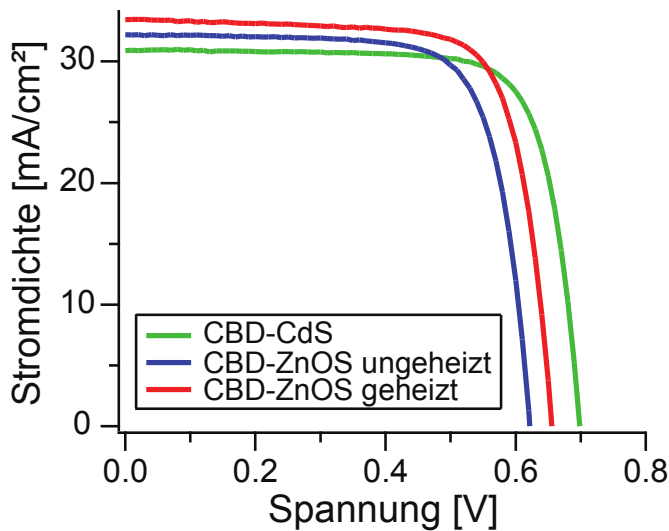


Abbildung 5.30: JV-Kennlinien von einer Standard Solarzelle mit CBD-CdS Puffer im Vergleich mit einer geheizten und einer ungeheizten Solarzelle mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer. Durch das 30 min Heizen bei 200 °C verbessert sich sowohl V_{OC} , I_{SC} als auch der Füllfaktor und somit auch der Wirkungsgrad [212].

Zur Untersuchung dieser Beobachtung wird in diesem Abschnitt die Bandanpassung einer ungeheizten und einer für 30 min bei 200 °C geheizten CIGS Probe mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer verglichen. Hierzu wurden Sputtertiefenprofile der beiden Proben innerhalb von zwei Tagen aufgenommen und ausgewertet. Die zugehörigen XP-Spektren befinden sich im Anhang.

In Abbildung 5.31 (links) sind die Konzentrationsprofile von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} im ungeheizten und geheizten Zustand gezeigt. Die Daten der geheizten Probe wurden um 130 s nach links verschoben bis die Verläufe der Kupferkonzentration identisch waren. Für die geheizte Probe ist eine erhöhte Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Hierbei ist die bereits besprochene Tendenz von XPS bei Proben, die an Luft waren, den Sauerstoffgehalt zu überschätzen zu beachten. Ein Vergleich mit SNMS Ergebnissen vom ZSW zeigt stets einen höheren Schwefelgehalt. Dies führt zu einem von 0.64 auf 0.60 abfallenden Schwefelgehalt von der ungeheizten zur geheizten Probe. Außerdem fällt der Schwefelgehalt von der Oberfläche des ZnO_{1-x}S_x zum CIGS hin ab. Der Verlauf der CIGS Konzentration im rechten Teil der Abbildung zeigt eine etwas höhere Kupfer-, Indium- und Selenkonzentration für die geheizte Probe. Die ungeheizte Probe zeigt einen deutlich höheren Galliumgehalt, der bei der ungeheizten Probe bei 20 % und bei der geheizten bei 12 % liegt. Dies führt zu einer Bandlücke von 1.32 eV für die ungeheizte Probe und einer Bandlücke von 1.2 eV für die geheizte Probe.

Wie aus der Literatur bekannt ist, läuft die Leerlaufspannung ab einer Bandlücke von etwa 1.2 eV in eine Sättigung [59, 70]. Diese Sättigung kann zu einer verminderten Leerlaufspannung des ZnO_{1-x}S_x im Vergleich zum CdS führen.

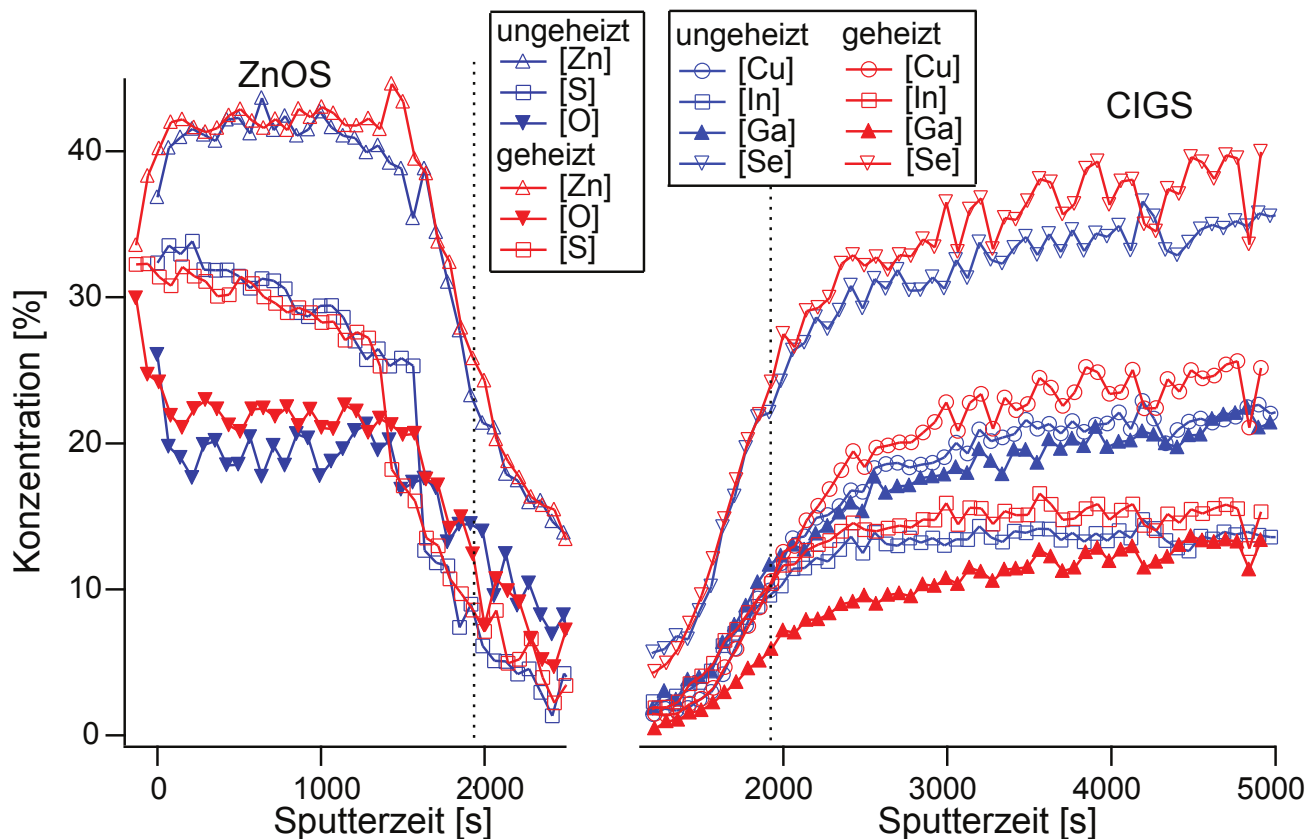


Abbildung 5.31: Konzentrationsprofil von $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ und bei 200°C für 30 min geheiztes $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ aus einem Sputtertiefenprofil für den $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer (links) und für den CIGS-Absorber (rechts). Die Werte von der geheizten Probe wurden anhand der CIGS-Daten auf der x-Achse angepasst, sprich um -130 s verschoben.

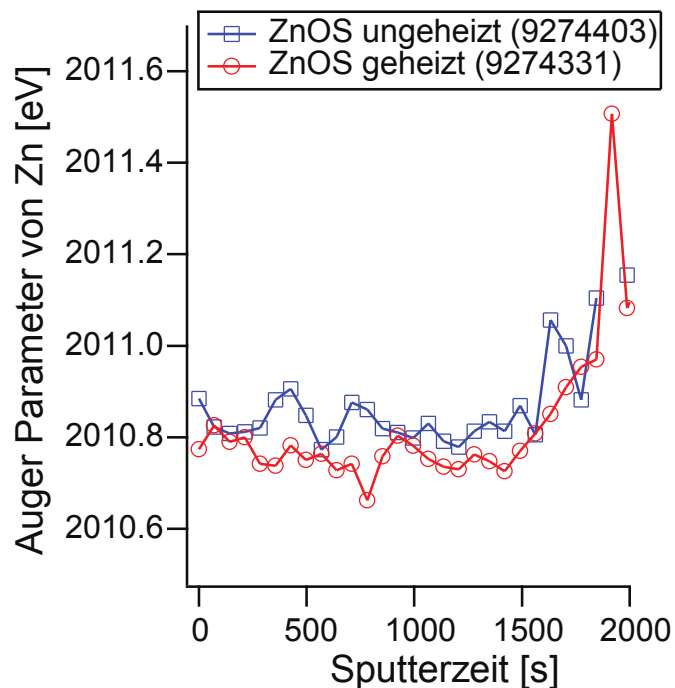


Abbildung 5.32: Auger Parameter für die ungeheizte und geheizte Probe als Funktion der Sputterzeit. Der etwas höhere Wert für die ungeheizte Probe entspricht einer höheren Sauerstoffkonzentration.

Der Verlauf des Auger Parameters in Abbildung 5.32 ergibt qualitativ das gleiche Ergebnis wie das Konzentrationsprofil des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ aus Abbildung 5.31: Bei der geheizten Probe ist der Auger Parameter in der Schicht etwas geringer als bei der ungeheizten Probe, was auf eine geringfügig erhöhte Sauerstoffkonzentration hin deutet.

Tabelle 5.13: Normierte Intensität der Na1s-Emissionslinie in Abhängigkeit der Sputterzeit für ungeheiztes und für 30 min bei 200 °C geheiztes CBD- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

t [s]	ungeheizt	geheizt
0	144.29	284.91
71	145.22	254.19
142	116.26	318.29
213	143.80	383.12
284	77.13	205.48
355	9.96	138.34

Die erhöhte Sauerstoffkonzentration kann mit einer höheren Konzentration an Natrium erklärt werden: In Tabelle 5.13 ist die normierte Intensität der Na1s Emissionslinie für die ungeheizte und die geheizte Probe in Abhängigkeit der Sputterzeit dargestellt. Es ergibt sich eine um den Faktor 2 größere Natriumintensität für die geheizte Probe. SNMS Profile, die am ZSW gemacht wurden, zeigen ebenfalls erhöhte Natriumkonzentration im Puffer nach Heizschritten [212]. Hierbei kann eine Korrelation des Sauerstoffgehaltes und der Konzentration von Natrium im Puffer möglich sein [112].

Die geringere Schwefelkonzentration im geheizten CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ hat außerdem eine kleinere Bandlücke zur Folge. Diese Änderung in der Bandlücke von ungefähr 0.05 eV stellt sich als eine Verringerung des Leitungsbandminimums dar, wobei das Valenzbandmaximum konstant bleibt. Abbildung 5.33 (links) zeigt die Bandanpassung der beiden Proben, die mittels eines Sputtertiefenprofils bestimmt wurden. Bei beiden Proben ist der Verlauf des Valenzbandmaximums im Puffer nahezu identisch, während der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum im Absorber der unbehandelten Probe bei 0.5 eV liegt und bei der geheizten Probe bei 0.13 eV. Das Valenzbandmaximum des CIGS zeigt also für die ungeheizte und die geheizte Probe einen um 0.37 eV unterschiedlichen Wert. Dies lässt auf eine stärkere p-Dotierung der geheizten Probe im Vergleich zur ungeheizten schließen. Hierbei sind V_{Cu} , V_{In} , und Cu_{In} [69] mögliche intrinsische Defekte in CIGS, die als p-Dotierung wirken. Ein weitere Möglichkeit der stärkeren p-Dotierung in der geheizten Probe stellt eine erhöhte Na-Konzentration dar [209, 213], die sich möglicherweise aufgrund der erhöhten Temperatur über Diffusion eingestellt hat.

Aus den erhaltenen ΔE_{VB} für ungeheiztes und geheiztes $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ wird der in Abbildung 5.33 (rechts) gezeigte Bandverlauf erstellt. Hier wird der positive Effekt des Heizens auf die Solarzellenparameter deutlich: Durch die Verringerung von ΔE_{LB} von einem zu hohen Wert, im Falle

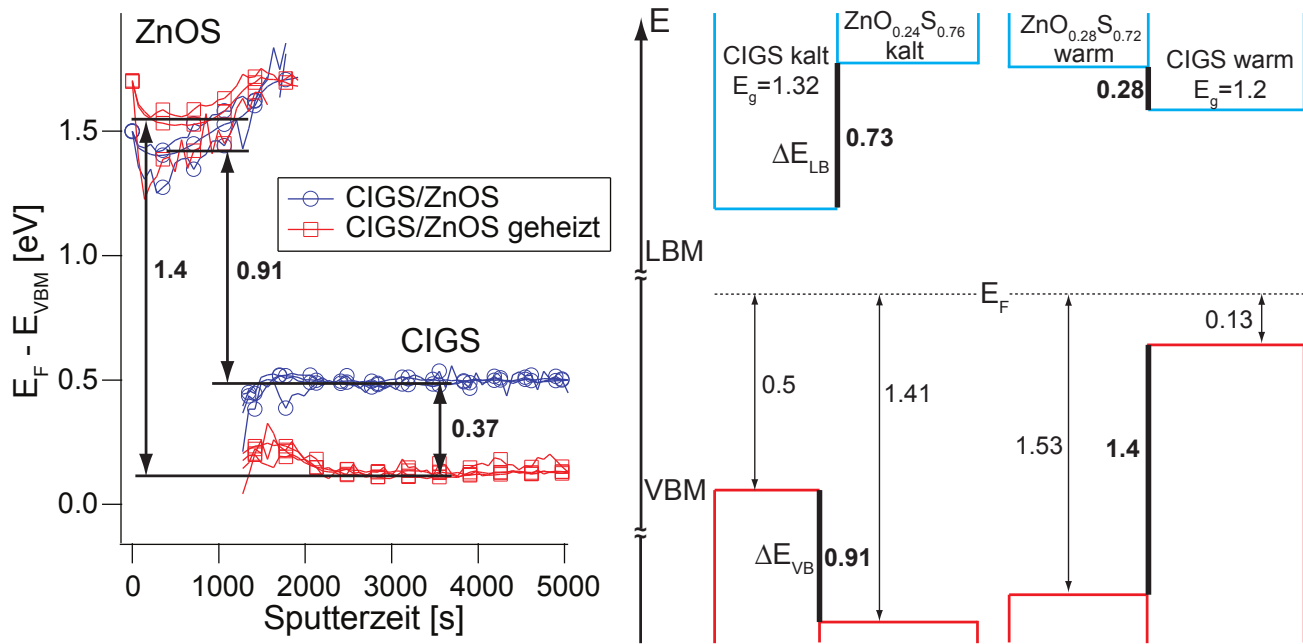


Abbildung 5.33: Bandanpassung für eine ungeheizte CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Probe und eine bei 200°C für 30 min geheizte CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Proben, die mittels eines Sputtertiefenprofils bestimmt wurde (links) und schematisches Banddiagramm für die ungeheizte und die geheizte Probe (rechts).

der ungeheizten Probe, zu einem optimalen Wert, im Fall der geheizten Probe, verbessert sich der Wirkungsgrad der Zelle.

5.7 Banddiagrammbestimmung

Zur Bestimmung des Banddiagramms wird folgendermaßen vorgegangen. Zuerst werden zu den bereits bestimmten Valenzbandversätzen die zugehörigen Bandlücken der ZnO_{1-x}S_x-Puffer und darüber die Leitungsbandversätze bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten kann bereits eine schematische Bandanpassung in Abhängigkeit der Pufferzusammensetzung erstellt werden. Die kompletten Banddiagramme werden dann mittels SCAPS simuliert und über den Vergleich der gemessenen Größen auf deren Plausibilität überprüft.

5.7.1 Die Bandlücke von ZnO_{1-x}S_x

Die Bandlücke von ZnO_{1-x}S_x folgt einer „gebogenen Kurve“ (engl.: bowing), die bereits im Grundlagenkapitel 2.2.2 als Gleichung (2.22) eingeführt wurde. Mittels der bereits in Kapitel 5.4 bestimmten Zusammensetzungen der einzelnen ZnO_{1-x}S_x-Puffer kann die Bandlücke einfach berechnet werden. Die Abhängigkeit der Bandlücke von ZnO_{1-x}S_x von der Zusammensetzung ist in Abbildung 5.34 gezeigt. Hierbei gibt die durchgezogene Linie den Verlauf der

Bandlücke, die mit dem bowing-Parameter bestimmt wurde wieder. Zusätzlich sind Daten aus der Literatur [7, 87, 93, 119, 126] für verschiedene Depositionsmethoden in das Diagramm eingetragen. Die Bandlücken der RF-Zn(O,S) Proben wurden mittels Transmissionsmessungen an dicken Schichten auf einem Glassubstrat mit der Bezeichnung D263T-Glas bestimmt, die Zusammensetzungen bei hohen Schwefelgehalten mittels EDX-Messungen mit einer Beschleunigungsspannung von 7 keV [93]. Bei hohen Sauerstoffgehalten wurde die Zusammensetzung mittels quantitativer XPS ausgewertet, da hier zwischen den Sulfiden und dem auftretenden Sulfat unterschieden werden kann. Die Zusammensetzung der CBD-Zn(O,S) Proben wurde mittels quantitativer XPS und über den Auger Parameter von sauber gesputterten Proben bestimmt. Die Bandlücke wurde mittels Gleichung (2.22) berechnet.

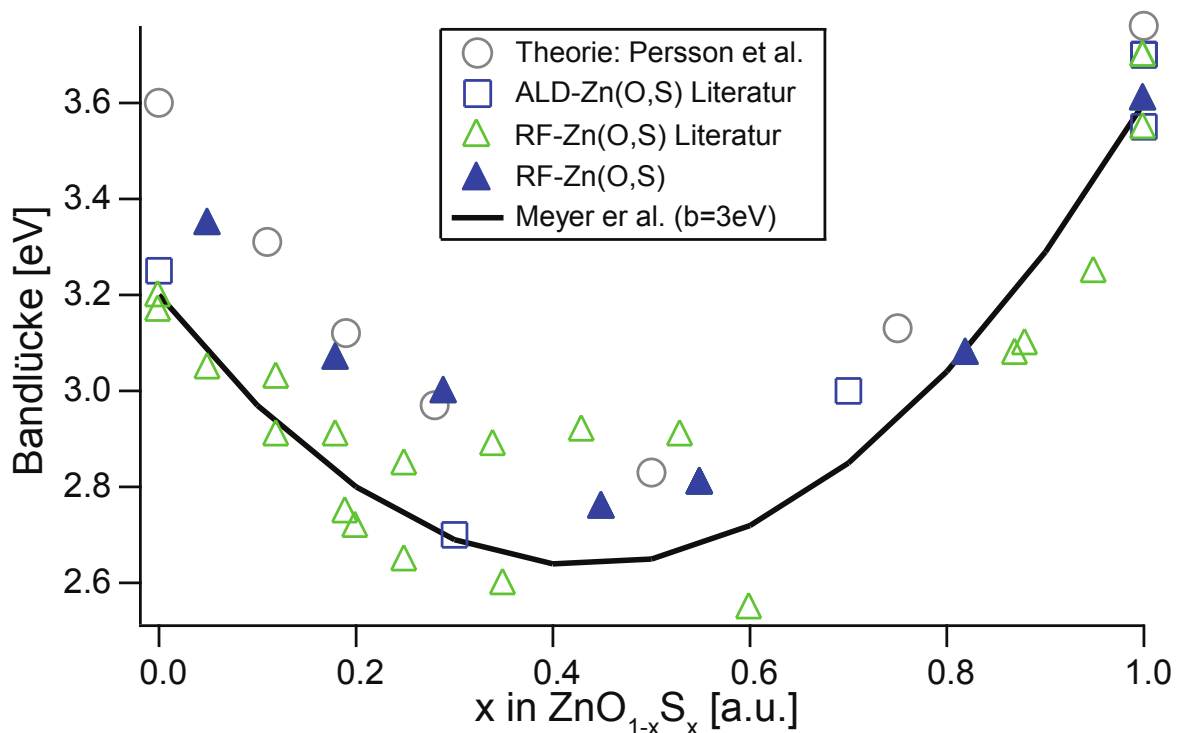


Abbildung 5.34: Verlauf der Bandlücke im System $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. Die blauen Quadrate [126] und die grünen Dreiecke [7] zeigen Messdaten, die schwarze Kurve den mittels des bowing Parameters bestimmten Bandlückenverlauf [87] und die grauen Kreise mittels DFT berechnete Bandlücken bei $T = 0\text{ K}$ [119]. Die blauen Dreiecke zeigen Daten von RF- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Proben bei denen die Bandlücke mittel Transmissionsmessungen und die Zusammensetzungen mittels EDX und XPS bestimmt wurden.

5.7.2 Valenz- und Leitungsbandversatz

In Abbildung 5.35 ist der Valenz- und Leitungsbandversatz von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, in Abhängigkeit des Schwefelgehalts bezogen auf das Valenzbandmaximum von CIGS mit 30 % Ga, gezeigt. Bei hohen Schwefelgehalten bleibt die Position des Valenzbandmaximums mit steigendem Sauerstoff-

gehalt konstant und das Leitungsbandminimum schiebt zu höheren Energien. Im Fall von einem geringen Schwefelgehalt bleibt das Leitungsbandminimum konstant und das Valenzbandmaximum verringert sich mit steigendem Sauerstoffgehalt. Dieser theoretisch berechnete Verlauf wird durch Daten aus der Literatur für ALD-Zn(O,S) und den gemessenen CBD- und RF-Proben bestätigt. Hierbei ergibt sich aus der Streuung der CBD-Daten der Fehler bei der Bestimmung der Zusammensetzung zu 0.2 und eine Variation bei der Bestimmung des ΔE_{VB} von 0.5 eV, welche auf die inhomogene Bedeckung des CIGS im Falle der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer zurück zu führen ist. Die RF-ZnO_{1-x}S_x Puffer weisen eine geringere Abweichung vom Literaturwert, als die CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer auf.

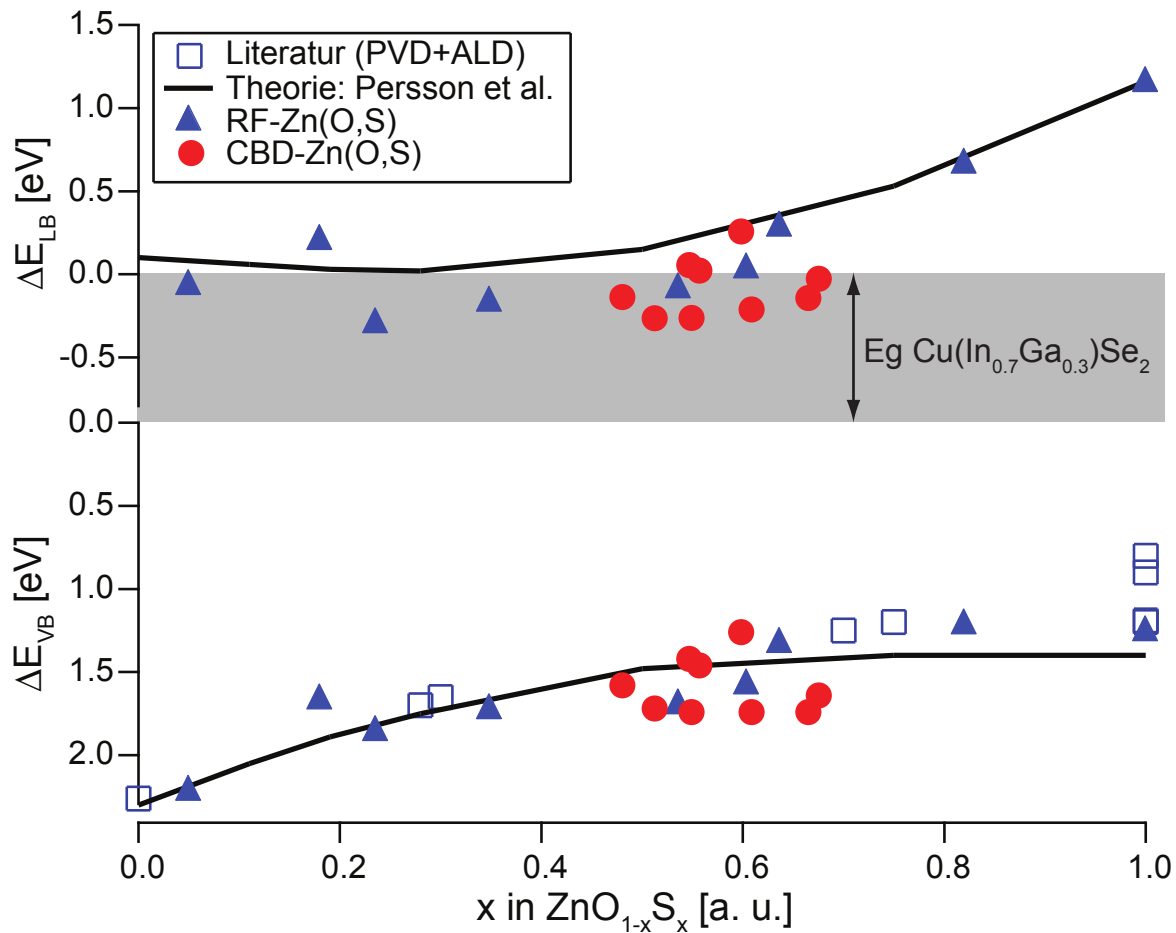


Abbildung 5.35: Gemessene ΔE_{VB} und berechnete ΔE_{LB} zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes x . Die Literaturdaten der blauen Quadrate und der schwarzen Linie sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

5.7.3 Einfluss der Dielektrizitätskonstante des Puffermaterials

Der Einfluss der Dielektrizitätskonstante des Puffermaterials auf den Verlauf der Bänder wurde mittels SCAPS abgeschätzt. Hierfür wurden für die Dielektrizitätskonstante von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$

Werte von 20, 10 und 5 gewählt. Eine Dielektrizitätskonstante von 10 entspricht am ehesten dem realen Wert. Ein genauerer Wert der Dielektrizitätskonstante konnte aber experimentell über Kapazitätsmessungen nicht ermittelt werden, da aufgrund der unzureichenden Schichtqualität keine gute Verbindung zum Frontkontakt hergestellt werden konnte. Für CIGS beträgt die Dielektrizitätskonstante 13 und für $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ 10. Die Dielektrizitätskonstante bestimmt wie schnell, sprich bis zu welcher Schichtdicke, das elektrische Feld, das sich in den Bändern durch den Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen aufbaut, abfällt. Wie in Abbildung 5.36 zu sehen ist, führt eine höhere Dielektrizitätskonstante im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer zu einem flacheren Verlauf des Leitungsbandminimums und somit zu einer größeren Tunnelstrecke durch die Barriere. Während die Tunnelstrecke ohne thermische Aktivierung für eine Dielektrizitätskonstante von 20 noch 17 nm der 20 nm Schicht betragen würde, verringert sich die Tunnelstrecke für eine Dielektrizitätskonstante von 5 auf 5 nm. Des Weiteren steigt mit steigender Dielektrizitätskonstante des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ die Bandverbiegung im CIGS an und die Bandverbiegung im $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ wird kleiner. Das Valenzband verhält sich entsprechend dem Leitungsband.

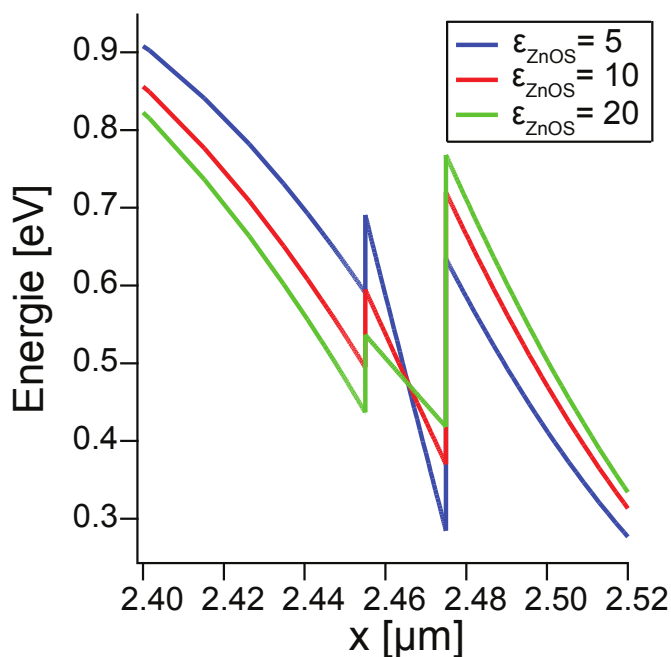


Abbildung 5.36: Ausschnitt des Verlaufs des Leitungsbandminimums, welches mittels SCAPS erstellt wurde, für eine CIGS-Solarzelle mit $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer und $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ -Schicht mit Werten von 5, 10 und 20 für die Dielektrizitätskonstante von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. Eine höhere Dielektrizitätskonstante führt zu einem flacheren Abfall des Leitungsbandminimums und so zu einer größeren Tunnelstrecke zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

5.7.4 Banddiagramm der CIGS Solarzelle mit CdS Puffer

In Abbildung 5.37 ist das Banddiagramm einer CIGS/CdS Solarzelle gezeigt. An der Grenzfläche CIGS/CdS besitzen die Valenzbandmaxima der beiden Materialien die mittels XPS bestimmten Werte. Die Elektronenaffinität wurde in SCAPS so gewählt, dass die Werte von ΔE_{VB} und ΔE_{LB} mit denen aus der vorhergehenden Auswertung überein stimmen. Im Leitungsband zeigt sich ein kleiner spike, der 0.1 eV nicht überschreitet. Die aus der Simulation resultierende

IV-Kennlinie weist die gleiche Leerlaufspannung auf, wie die, die bei realen Proben gemessen wurden. Da die Absorptions- und Reflektionsverluste mittels SCAPS nicht ohne weiteres berücksichtigt werden konnten, fällt die erhaltene Kurzschlussstromdichte zu hoch aus. Eine höhere Dotierung der CdS-Schicht führt zu einem größeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum. Ebenso wirken Defekte an der Grenzfläche, die zusätzlich die Leerlaufspannung verringern.

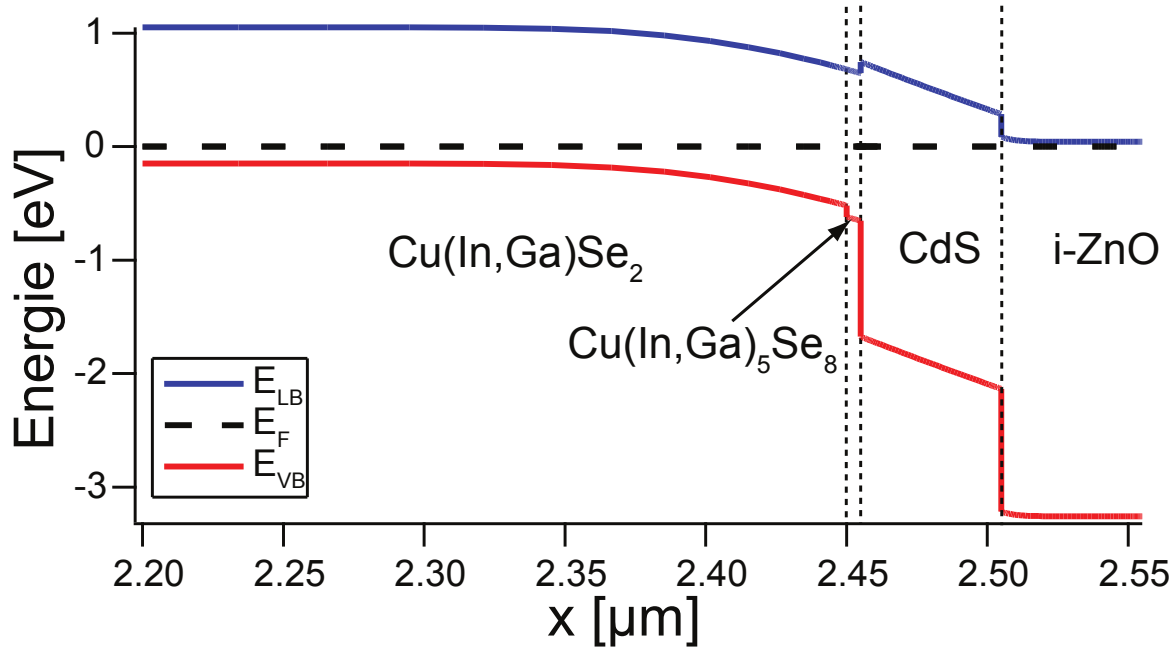


Abbildung 5.37: Mittels SCAPS erstelltes Banddiagramm für eine CIGS/CdS Solarzelle. Auf die Darstellung des Rückkontaktes wurde verzichtet.

5.7.5 Banddiagramm der CIGS Solarzelle mit CBD-ZnOS Puffer

In Abbildung 5.38 ist das Banddiagramm einer CIGS-Solarzelle mit CBD- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer und $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ -Schicht gezeigt. Es wurden zwei verschiedene Pufferzusammensetzungen gewählt. Die Zusammensetzung mit $x=0.6$ entspricht der mittels XPS und Auger Parameter bestimmten mittleren Zusammensetzung der CBD Proben, während $x=0.7$ die mittels SNMS bestimmte Zusammensetzung des Puffers darstellt. Aus Abbildung 5.35 wird deutlich, dass ein Schwefelgehalt unter 80 % zu einem guten ΔE_{LB} zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ führt. Hierbei ändern sich die Gitterkonstanten a und c linear mit der Zusammensetzung des $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. Bei der Annahme einer hexagonalen Kristallstruktur ist c für reines ZnO gleich 0.52 nm und für reines ZnS gleich 0.62 nm [83]. Für CuInSe_2 beträgt die Gitterkonstante a 0.58 nm und für CuGaSe_2 0.56 nm [67]. Die betrachtete CIGS Probe mit einem Galliumgehalt von 30 % besitzt folglich eine Gitterkonstante von 0.575 nm. Eine verspannungsfreie $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Schicht wächst mit der gleichen Gitterkonstante auf und besitzt einen Schwefelgehalt zwischen 50 und 60 %. Die er-

höhte Verspannung durch eine höhere Schwefelkonzentration für die CBD- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Schicht führt vermutlich zu einer höheren Defektdichte an der Grenzfläche zwischen CIGS und CBD- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$. Die so in der Pufferschicht gebildeten Defekte sind Donatoren und führen zu einem größeren Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandmaximum, was in einer geringeren Leerlaufspannung resultiert.

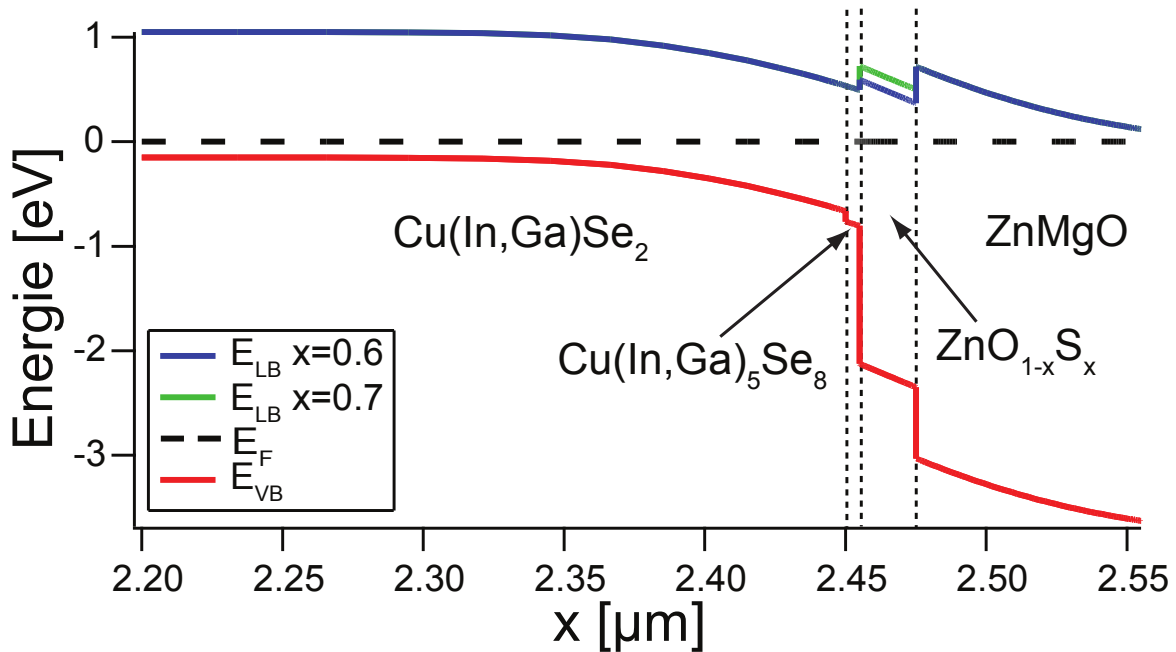


Abbildung 5.38: Mittels SCAPS erstelltes Banddiagramm für eine CIGS/ $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Solarzelle für den Fall $x=0.6$ und $x=0.7$. Auf die Darstellung des Rückkontaktes wurde verzichtet.

Wie von Hofmann et al. [205] beschrieben, gibt es Hinweise darauf, dass sich zwischen CIGS und ZnO eine aus mehreren Monolagen bestehende ZnSe-Schicht bildet. Die Gitterkonstante von ZnSe liegt bei 0.567 nm und somit zwischen denen von CuInSe_2 und ZnO. Die Bildung der ZnSe Zwischenschicht kann somit als eine Art Übergangsschicht betrachtet werden, die die Spannungen zwischen CuInSe_2 und ZnO abbaut. Bei einem erhöhten Galliumgehalt verringert sich die Gitterkonstante des CIGS und die Spannungen werden geringer. Durch die Bildung der ZnSe-Zwischenschicht bilden sich Defekte an der Grenzfläche zum CIGS, die, wie oben beschrieben, zu einer geringeren Leerlaufspannung führen.

Das Banddiagramm der CIGS-Solarzelle mit $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Puffer zeigt zwei spikes im Leitungsband. Mit höherem Schwefelgehalt steigt die Position des Leitungsbandminimums im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ an. Der durch das $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ entstandene spike ist analog zum CdS zu betrachten, jedoch kann auch der zweite spike im $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ zu einer Limitierung der Effizienz der Solarzelle führen. Es wird sofort deutlich, dass ein negatives ΔE_{LB} im $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer zu einer zu großen Barriere für den Elektronentransport an der Grenzfläche $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$ führt.

Rückkontakt

Auf den Rückkontakt zwischen CIGS und Mo wurde an dieser Stelle nicht weiter eingegangen und es wurde ein ohm'scher Kontakt angenommen. Jedoch ist aus der Literatur bekannt, dass die Bildung von MoSe_x an der Grenzfläche von Mo/CIGS zu einem sogenannten „back surface field“ führt. Dieses besteht aus nach oben gebogene Bänder, was einen Transport der Löcher zum Rückkontakt erleichtert und einen Transport der Elektronen zum Rückkontakt erschwert. Hierdurch wird die Ladungsträgerseparation verbessert [214].

6 Impedanzmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Impedanzmessungen an einer Zelle mit CBD-CdS und einer mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Pufferschicht dargestellt und diskutiert. Am Ende des Kapitels werden die erhaltenen Ergebnisse mit Daten, die aus der Simulation mit SCAPS ermittelt wurden, verglichen.

Die JV-Kennlinien der beiden hier betrachteten Solarzellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer sind in Abbildung 6.1 repräsentativ für alle untersuchten Solarzellen nach Light Soaking gezeigt. Die Zelle mit CdS Puffer besitzt die höhere Leerlaufspannung und die Zelle mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer besitzt die höhere Kurzschlussstromdichte. Aufgrund der höheren Bandlücke des ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffers wird sowohl eine höhere Kurzschlussstromdichte, als auch eine höhere Leerlaufspannung für die Zelle mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer im Vergleich zu der mit CdS Puffer erwartet. Die zu geringe Leerlaufspannung im Fall des ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffers ist Gegenstand der aktuellen Forschung, aber nicht Thema dieser Arbeit.

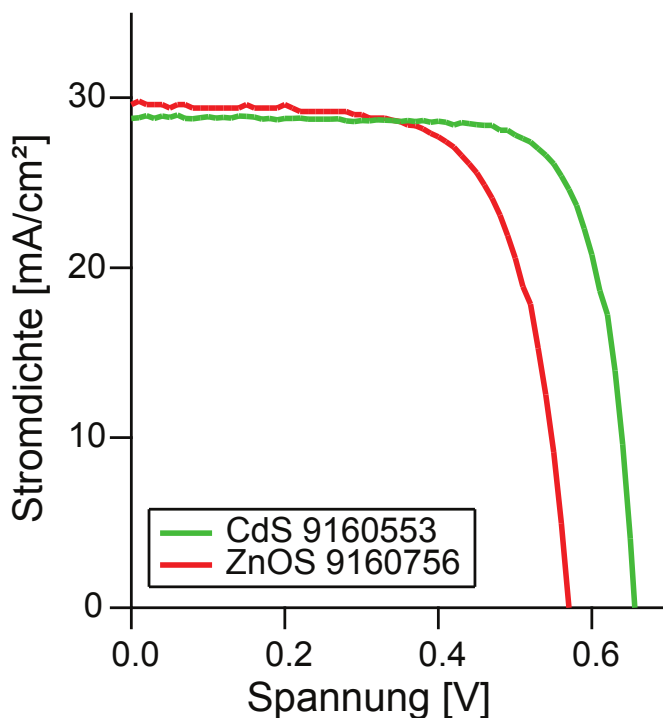


Abbildung 6.1: JV Kennlinien der Solarzellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer nach Light Soaking. Die Zelle mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer zeigt aufgrund der höheren Bandlücke des Puffermaterials von ZnO_{0.4}S_{0.6} im Vergleich zu CdS den höheren Kurzschlussstrom. Die Leerlaufspannung sollte wegen der höheren Bandlücke von ZnO_{0.4}S_{0.6} einen höheren Wert erreichen als für die Zelle mit CdS Puffer. Dies ist hier jedoch nicht der Fall und Gegenstand der aktuellen Forschung.

In Tabelle 6.1 sind die, aus IV-Messungen erhaltenen, Kenndaten der beiden Zellen nach Light Soaking gezeigt. Aufgrund der höheren Bandlücke des ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffers, ist I_{SC} bei der ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle 0.5 mA höher als bei der CdS-Zelle. V_{OC} der ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle liegt ungefähr 100 mV unterhalb der CdS-Zelle. Hieraus resultiert der deutlich geringere Wirkungsgrad der ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle im Vergleich zu der CdS-Zelle.

Tabelle 6.1: Solarzellenparameter der beiden untersuchten Zellen nach Light Soaking.

Zelle	10 - CdS 9108202	7 - ZnO _{0.4} S _{0.6} 9160756
η [%]	14.20	11.51
V_{OC} [mV]	664.37	569.93
FF [%]	73.82	68.14
I_{SC} [mA]	14.48	14.82
j_{SC} [mA/cm ²]	28.95	29.64
A [cm ²]	0.50	0.50
MPP [mW]	7.10	5.75
$dI/dU(U=0)$ [mS]	-0.61	1.17
$dU/dI(I=0)$ [Ω]	3.12	3.73
U_{max} [mV]	550.00	450.00
I_{max} [mA]	12.91	12.79

6.1 Frequenzabhängige Impedanzmessungen

6.1.1 Real- und Imaginärteil

Die typischen Messergebnisse der Zelle mit CdS und ZnO_{0.4}S_{0.6}-Puffer sind in Abbildung 6.2 gezeigt. Diese wurden bei Raumtemperatur und 0V Gleichspannung aufgenommen. Zu sehen sind der Realteil der Impedanz über der Frequenz (oben links), der Imaginärteil der Impedanz über der Frequenz (oben rechts) und der daraus resultierende Cole-Cole Plot (unten). Der qualitative Verlauf des Real- und Imaginärteils ist wie für p-n-Kontakte bzw. im Debye-Modell von Jonscher [175] beschrieben: Der Realteil der Impedanz zeigt für kleine Frequenzen ein Plateau über 1000 Ω , dieser Wert ist einem parallelen Widerstand zu zuordnen. Bei Frequenzen ab 1 kHz zeigt der Realteil der Impedanz eine Steigung von etwa -2. Hierbei ist die Steigung der Probe mit CdS-Puffer kleiner als -2. Bei sehr hohen Frequenzen im MHz-Bereich bleibt der Realteil der Impedanz konstant bei dem Wert des seriellen Widerstandes, der bei ca. 1 Ω liegt. Der Imaginärteil zeigt zunächst einen Anstieg mit einer Steigung von 1 und ab dem kHz-Bereich einen Abfall mit einer Steigung von -1. Die Steigung von +1 im Imaginärteil resultiert aus dem resistiven Verhalten der Probe und einer Frequenzabhängigkeit über Gleichung (6.1). Die Steigung -1 entspricht einem kapazitiven Verhalten nach Gleichung (3.21). Im MHz-Bereich ist eine Resonanz in Form eines steilen Abfalls des Imaginärteils zu erkennen. Weitere Messdaten in Form von Cole-Cole Plots sind vergleichend für beide Zelltypen in Abhängigkeit der angelegten Spannung (siehe A.9) und in Abhängigkeit der Temperatur (siehe A.10) dem Anhang zu entnehmen. Mit steigender negativer Spannung und steigender Temperatur verringert sich der parallele Widerstand und der Radius des Kreises im Cole-Cole Plot wird kleiner.

$$X = 2\pi fL \quad (6.1)$$

Der resultierende Cole-Cole Plot besteht aus einem Halbkreis, der für die Proben mit CdS Puffern im Vergleich zu den Proben mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern den größeren Radius aufgrund des größeren Parallelwiderstand aufweist.

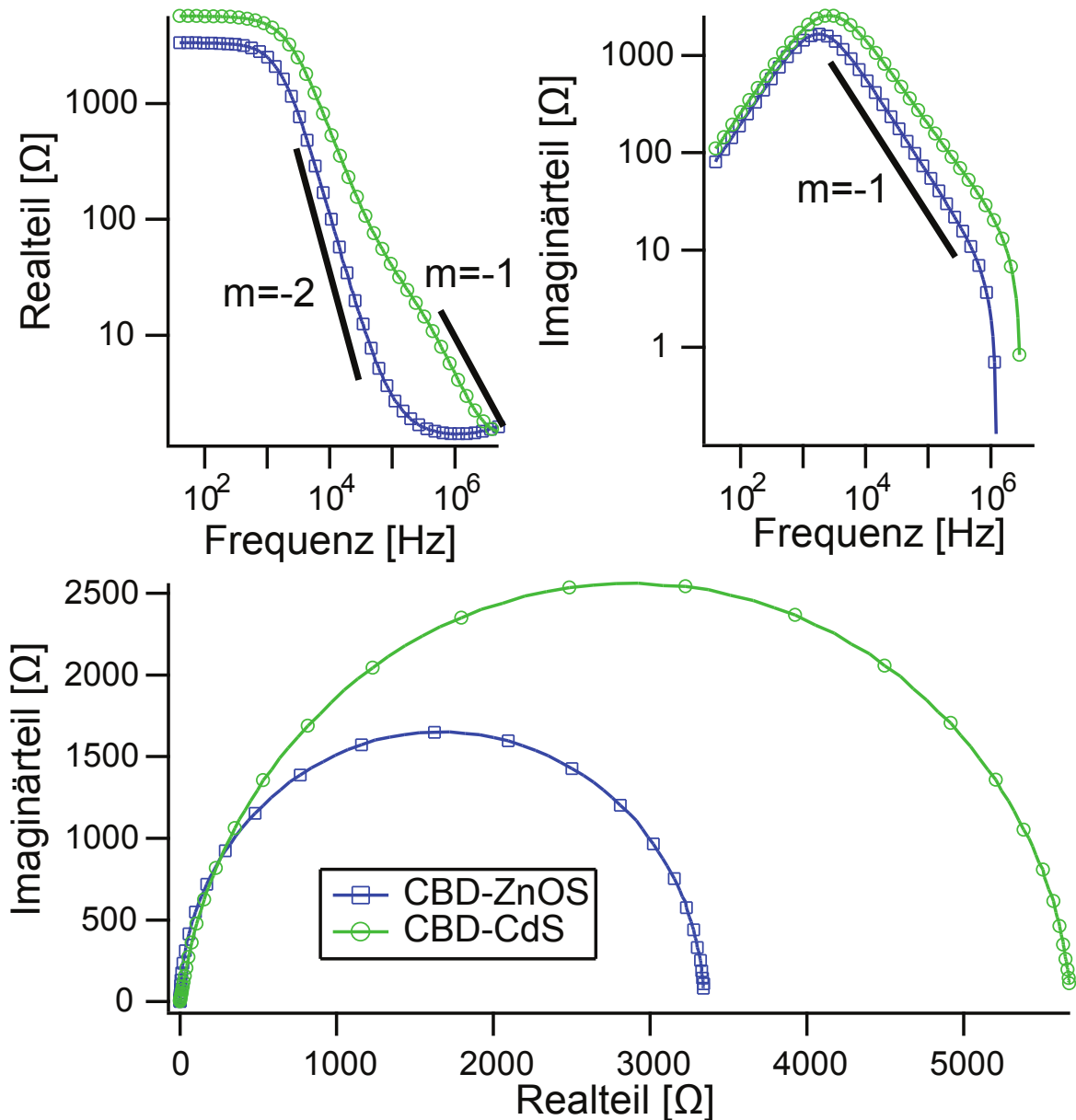


Abbildung 6.2: Gemessener Real- (oben links) und Imaginärteil (oben rechts) über der Frequenz und der Cole-Cole Plot (unten) für Zellen mit CBD-CdS und CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Pufferschichten bei 0 V und Raumtemperatur. Die schwarzen Linien besitzen die angegebenen Steigungen von -2 bzw. -1.

6.1.2 Impedanz, Phasenwinkel und Verlust

Aus dem Real- und Imaginärteil der Impedanz können verschiedene direkte Kennwerte der Impedanz errechnet werden, die nicht von dem gewählten Ersatzschaltbild abhängen. Hier wird

zuerst der Betrag der Impedanz $|Z|$, nach Gleichung (6.2) und der Phasenwinkel θ (siehe Gleichung (3.15)) betrachtet.

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (6.2)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz und des Phasenwinkels sind in Abbildung 6.3 gezeigt.

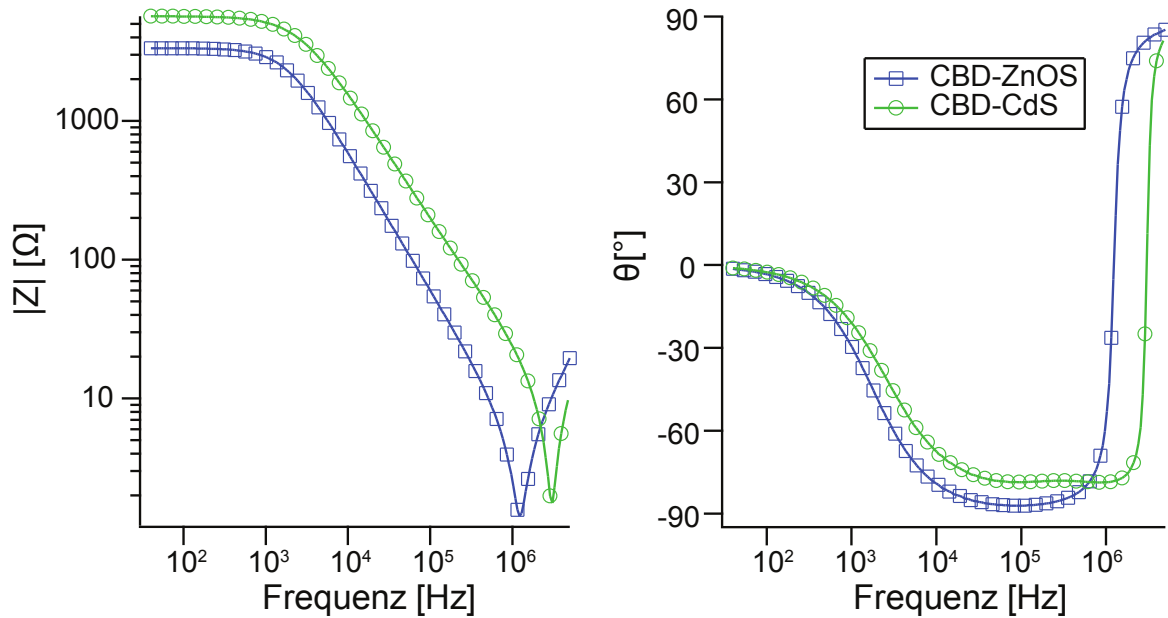


Abbildung 6.3: Resultierendes $|Z|$ (links) und θ (rechts) aus den in Abbildung 6.2 gezeigten Real- und Imaginärteil der Impedanz als Funktion der Frequenz für die Zellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{0,4}S_{0,6} Puffer bei 0 V und Raumtemperatur.

Im niedrigen Frequenzbereich verhalten sich die Proben wie ein Widerstand mit einer frequenzunabhängigen Impedanz. Ab dem kHz-Bereich verhalten sich die Proben wie eine Kapazität mit einer negativen Steigung der Impedanz. Im MHz-Bereich wird die Steigung dann positiv und die Proben verhalten sich nach der Resonanz wie eine Induktivität. Dies ist ebenfalls im Verlauf des Phasenwinkels über der Frequenz zu erkennen: Bei θ gleich null verhalten sich die Proben wie ein idealer Widerstand, bei einem Phasenwinkel von -90° wie ein idealer Kondensator und bei einem Phasenwinkel von $+90^\circ$ wie eine ideale Induktivität. Die Zelle mit ZnO_{0,4}S_{0,6}-Puffer zeigt hierbei im kHz-Bereich einen Phasenwinkel näher -90° und besitzt somit ein ausgeprägteres kapazitives Verhalten.

In Abbildung 6.4 ist der Verlust D , der sich nach Gleichung (3.30) berechnet, für die beiden Zellen mit CdS und ZnOS Puffer in Abhängigkeit der Frequenz gezeigt. Hierbei ist für die Zelle mit CdS Puffer ein frequenzunabhängiger Bereich um 10 kHz zu erkennen. Dieser deutet darauf hin, dass hier das „universelle Gesetz“ von Jonscher [183] gilt und sich die Steigung des Real- und Imaginärteils der Impedanz mit einem Wert kleiner dem idealen Wert beschreiben lässt. Im Fall der Zelle mit ZnOS ist dies nicht gegeben und der Verlust D zeigt eine starke Abhängigkeit von der Frequenz.

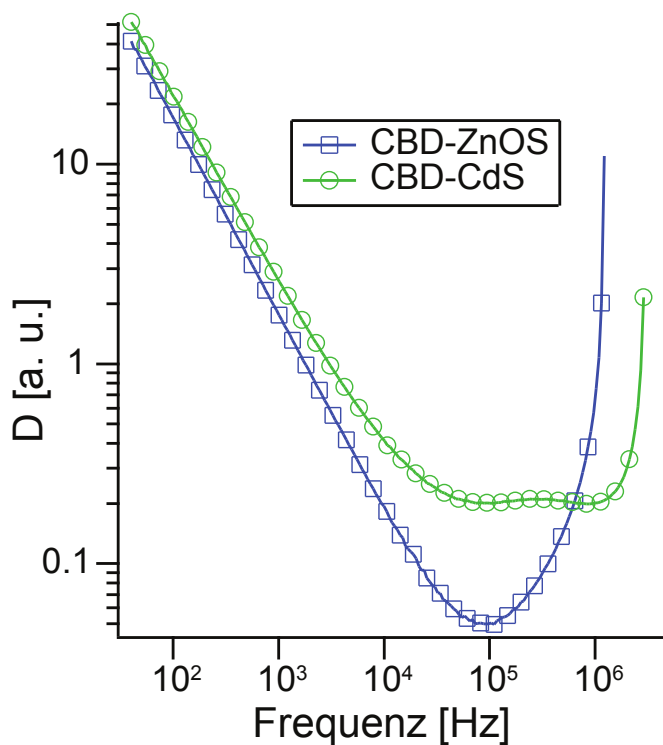


Abbildung 6.4: Verlust D als Funktion der Frequenz für die Zellen mit CBD-ZnOS und CBD-CdS Pufferschicht bei 0 V Spannung und Raumtemperatur. Der Verlust der Zelle mit CdS Puffer zeigt einen frequenzunabhängigen Bereich um 10 kHz, während die Zelle mit ZnOS Puffer keinen frequenzunabhängigen Bereich zeigt.

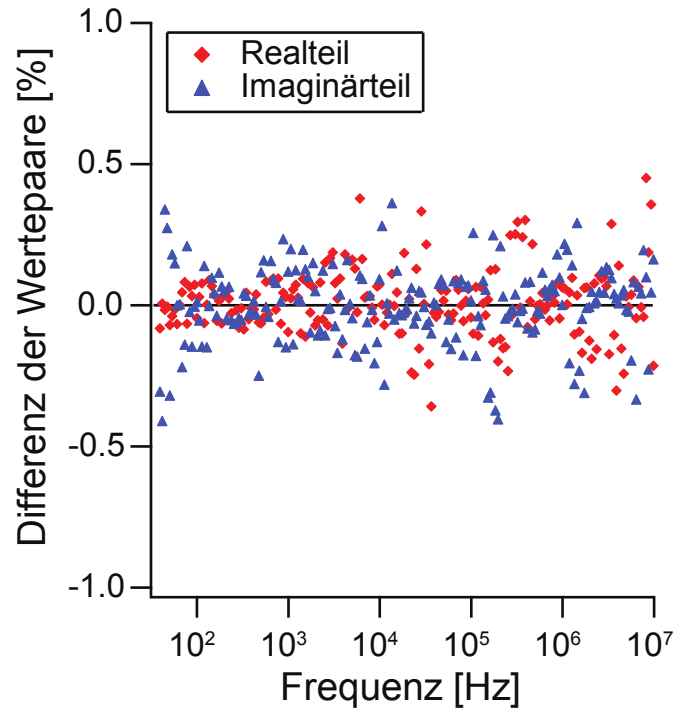
6.1.3 Kramers-Kronig Test

Zur Überprüfung der Messwerte wird das Programm „Kramers-Kronig Test for Windows“ verwendet [194, 195]. Dieses überprüft die Daten auf nicht-stationäres Verhalten, starke Nichtlinearität und systematische Fehler durch das Messsystem, indem über die Kramers-Kronig Relation und einem passendem Ersatzschaltbild Imaginärteil und Realteil der Impedanz errechnet werden, die der Kramers-Kronig Relation folgen. Eine genauere Beschreibung ist den zwei genannten Quellen zu entnehmen. Die erhaltenen Imaginär- und Realteile der Impedanz werden über die Differenz zu den Messwerten dargestellt, welche die Qualität der Messwerte angibt. Hierbei sollte die Differenz möglichst gering sein und keinen systematischen Verlauf zeigen. Die in der weiteren Auswertung betrachteten Datensätze zeigen eine über das Kramers-Kronig Test Programm ermittelte Differenz, die kleiner als 1 % ist. Die Verteilung der Datenpunkte der Differenzen des Real- und Imaginärteils zeigen keinen systematischen Verlauf (siehe Abbildung 6.5). Dieses Verhalten ist bei allen Messungen wieder zu finden. Hierbei beträgt der vom Programm ermittelte Fehler „ChiSq“ im Mittel über alle Messungen $5 \cdot 10^6$ mit einer maximalen Abweichung von $1 \cdot 10^6$.

6.1.4 Auswertung des Cole-Cole Plots ohne Ersatzschaltbild

Aus der Cole-Cole Auftragung können, wie in Unterkapitel 3.2.1 gezeigt, der serielle und parallele Widerstand bestimmt werden. Hierbei beträgt der serielle Widerstand für die Zelle mit CdS

Abbildung 6.5: Differenz zwischen den gemessenen und den mittels des Kramers-Kronig Test bestimmten Real- und Imaginärteil der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz für die Zelle mit CBD-CdS Puffer bei 30 °C und 0 V. Bei einer systematischen Abweichung oder einer Abweichung größer 1 % wären die Messwerte nicht im Gleichgewicht bestimmt worden. Ein Ungleichgewicht könnte zum Beispiel durch eine Temperaturänderung induziert werden und so das Messwerte verfälschen.



Puffer 1.7Ω und für die mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer 1.4Ω . Der parallele Widerstand ist $5.6 \text{ k}\Omega$ für die CdS-Zelle und $3.3 \text{ k}\Omega$ für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle.

Abbildung 6.6 zeigt die verschiedenen Kenndaten, die direkt aus den Messwerten bestimmt werden können, ohne ein Ersatzschaltbild als Interpretation zugrunde zu legen. Die Zeitkonstante τ ist die Reziproke der Frequenz f , die aus dem Maximum in der Cole-Cole Auftragung bestimmt wird (siehe Abbildung 3.6).

Aus der Frequenz f kann sowohl die Kreisfrequenz ω , als auch die Zeitkonstante τ durch den Zusammenhang (3.16) berechnet werden. Bei Kenntnis von τ und R_p ergibt sich die parallele Kapazität C_p aus selbiger Gleichung. R_s , R_p , τ und C_p sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Der serielle Widerstand vergrößert sich mit angelegter Spannung in Rückwärtsrichtung für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle. Für die CdS-Zelle verringert sich der Widerstand zuerst, um dann nahezu konstant zu bleiben. Bei höherer Temperatur steigt der serielle Widerstand bei beiden Pufferschichten an. Der parallele Widerstand verringert sich mit angelegter negativer Spannung für beide Zelltypen. Bei einer Erhöhung der Temperatur sinkt der parallele Widerstand.

Im Betrieb einer Solarzelle wird die Zelle durch Sonneneinstrahlung erhitzt wobei der Wirkungsgrad der Zelle, durch die Erhöhung des Dunkelstroms, sinkt. Für einen guten Wirkungsgrad sollte der serielle Widerstand möglichst klein und der parallele Widerstand möglichst groß sein. Durch die erhöhte Temperatur verschlechtern sich die Kennwerte beider Widerstände, was, zusätzlich zu der Erhöhung des Dunkelstroms, in einer Reduktion des Wirkungsgrads resultiert. Die Zeitkonstante τ hat einen Wert von ungefähr $50 \mu\text{s}$ und verringert sich beim Anlegen von negativer Spannung und Erhöhung der Temperatur. Die ermittelte Kapazität zeigt für die CdS-Zelle einen nahezu konstanten Verlauf über der Spannung und beträgt 12 nF für die Messung

bei 31 °C. Mit steigender Temperatur steigt auch die Kapazität unabhängig vom Zelltyp. Die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle zeigt bei 0V eine höhere Kapazität als die CdS-Zelle von 25 nF, die aber beim Anlegen einer negativen Spannung unter den Wert der CdS-Zelle abfällt.

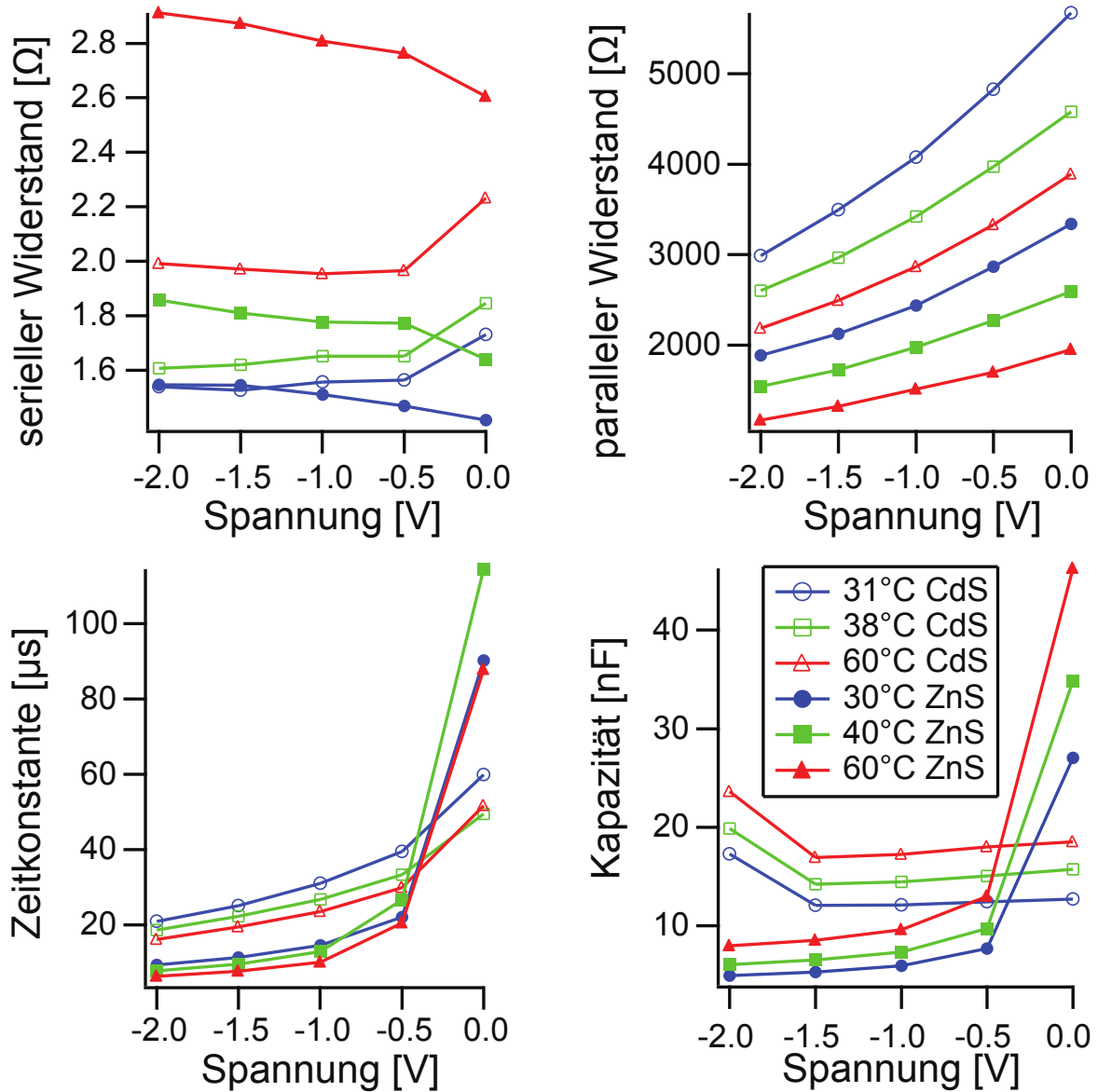


Abbildung 6.6: R_s (oben links), R_p (oben rechts), τ (unten links), und C (unten rechts) für Solarzellen mit CBD-CdS und CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Pufferschichten aus dem Cole-Cole Plot (ohne Ersatzschaltbild) bestimmt.

Die Kapazität einer Solarzelle hängt invers mit der Weite der Raumladungszone zusammen. Die Anzahl der Ladungsträger ist über die Weite der Raumladungszone verteilt. Somit wird bei einer weiten Raumladungszone ein eher flacher Verlauf des Potentials erwartet, während eine schmale Raumladungszone zu einem steileren Potentialverlauf führt. Durch Anlegen einer Spannung in Sperrichtung an einen pn-Kontakt werden in diesen zusätzliche Ladungsträger injiziert, die zu einer Vergrößerung der Raumladungszone führen. Dadurch sollte sich die Kapazität verrin-

gern, was jedoch durch die Daten in Abbildung 6.6 nicht eindeutig wider gespiegelt wird (siehe hierzu auch die folgende Diskussion).

6.1.5 Auswertung der Impedanzparameter mit Ersatzschaltbildern

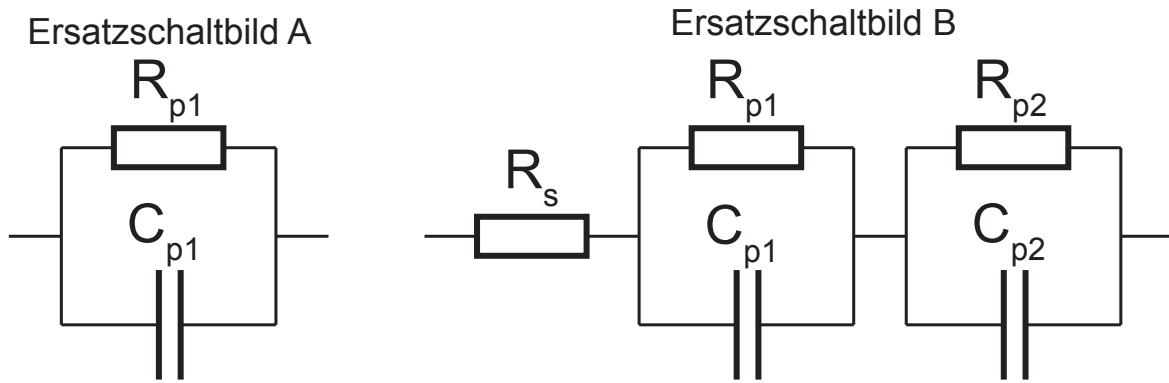


Abbildung 6.7: Verwendete Ersatzschaltbilder für die weitere Auswertung. Ersatzschaltbild A mit R_{p1} - C_{p1} Schaltung (links) und Ersatzschaltbild B mit R_s - $(R_{p1}$ - C_{p1}) - $(R_{p2}$ - $C_{p2})$ Schaltung (rechts).

Die beiden zur Anpassung der Impedanzmessungen verwendeten Ersatzschaltbilder A und B sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Abbildung 6.8 zeigt das verwendete Ersatzschaltbild C. Ersatzschaltbild A besteht aus einem parallelen RC-Glied und beschreibt den pn-Übergang der Solarzelle. Die Kapazität $C_{p,1}$ entspricht hierbei der Kapazität, die durch die Raumladungszone des pn-Kontaktes entsteht. Ersatzschaltbild B besteht aus zwei in Serie geschalteten RC-Gliedern und einem seriellen Widerstand. Der serielle Widerstand beschreibt die Kontaktwiderstände der Zelle und wird für die Anpassung auf die in dem vorherigen Absatz bestimmten Werte fest gesetzt. Das erste RC-Glied beschreibt den pn-Kontakt der Solarzelle, während das zweite RC-Glied den Rückkontakt, sprich die Grenzfläche zwischen CIGS und Mo als Schottky-Kontakt beschreibt. Ersatzschaltbild A wird zur Bestimmung der Kapazität bei der Auswertung der C-V und C-V-t Messungen verwendet.

Im Vergleich zu Ersatzschaltbild B wird in Ersatzschaltbild C die zweite parallele Kapazität $C_{p,2}$ durch ein konstantes Phasenelement (CPE) ersetzt. Dieses wird durch eine nicht ideale Kapazität T und den Kennwert P , der den Grad des kapazitiven Verhaltens angibt, charakterisiert. Experimentell wird das nicht-ideale Verhalten bei realen Bauteilen immer beobachtet [175] und deren Ursprung wird einer Verteilung von Zeitkonstanten zum Beispiel durch Materialinhomogenitäten zugeschrieben.

Ersatzschaltbild C beschreibt das experimentell beobachtete Verhalten der Solarzellen besser als Ersatzschaltbild A oder B und liefert eine Abschätzung für den Fehler, der bei der Verwendung von Ersatzschaltbild A an Stelle von Ersatzschaltbild C gemacht wird.

In Abbildung 6.9 sind die Ergebnisse der Anpassung mittels der Ersatzschaltbilder dargestellt.

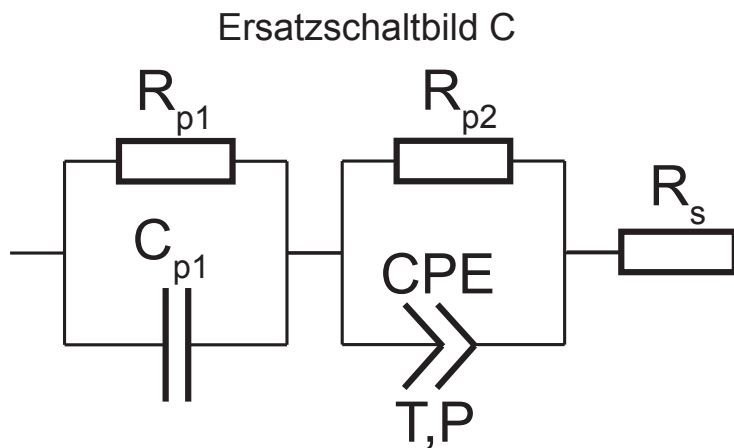


Abbildung 6.8: Ersatzschaltbild C: $(R_{p1}-C_{p1}) - (R_{p2}-T) - R_s$ Schaltung. Das konstante Phasenelement CPE besteht aus einer nicht idealen Kapazität T und dem Kennwert P , der den Grad des kapazitiven Verhaltens angibt.

Das resultierende Verhalten des Real- und Imaginärteils ist für das Ersatzschaltbild A in blau, für das Ersatzschaltbild B in grün, für das Ersatzschaltbild C in schwarz und für die Messdaten der CdS-Zelle in rot abgebildet.

Ausgehend von Ersatzschaltbild A, bei dem der Imaginärteil der Impedanz schon relativ gut mit den Messwerten übereinstimmt, aber es in dem Realteil noch deutliche Abweichungen von den Messwerten gibt, wird durch das Einführen eines seriellen Widerstands in Ersatzschaltbild B der Realteil bei hohen Frequenzen besser nachgebildet. Außerdem liegt der Fit für Ersatzschaltbild B in der Cole-Cole Auftragung deutlich besser auf der Messkurve als der Fit von Ersatzschaltbild A. Eine Steigung von kleiner -2 im Realteil der Impedanz kann jedoch ohne Einführung eines konstanten Phasenelements, wie in Ersatzschaltbild C, nicht realisiert werden. Das Ersatzschaltbild C zeigt die beste Übereinstimmung der angepassten Daten und der Messdaten.

Die angepassten Daten zeigen ab Frequenzen größer 10 kHz im Real- und Imaginärteil Abweichungen zu den Messdaten. Der Realteil weist einen Bereich zwischen 10 kHz und 1 MHz auf, in dem die Steigung kleiner als -2 ist. Dieses Verhalten kann nicht mehr mit einer Kombination von Widerständen und Kapazitäten beschrieben werden. Es wird ein sogenanntes constant phase element (CPE) benötigt. Dieses besitzt einen nicht-idealen Phasenwinkel, der von 0° bzw. $\pm 90^\circ$ abweichen kann. Für die CdTe-Solarzelle wurden solche Elemente zur Beschreibung von Materialinhomogenitäten, wie zum Beispiel tiefen Defekten [169] eingesetzt. Das hier verwendete CPE besitzt ein T von 20.5 nF und ein P von 0.93, was in der Literatur noch als nahezu ideales kapazitives Verhalten gilt [175].

Der Imaginärteil der Impedanz zeigt bei Frequenzen größer 1 MHz Resonanzeffekte. Zur Beschreibung dieses Effektes muss eine zusätzliche Induktivität in das Ersatzschaltbild eingefügt werden. Die ermittelte Induktivität beträgt $3 \cdot 10^{-7}$ H. Da sich durch den Einbau einer Induktivität die erhaltene Kapazität nicht ändert und nur diese zur weiteren Auswertung heran gezogen werden, wird hier auf die zusätzliche Induktivität verzichtet.

Die nachfolgenden C-V und C-V-t Messungen werden bei einer konstanten Frequenz durchgeführt, somit ist es nicht mehr möglich die Daten mit dem Ersatzschaltbild B bzw. C anzupassen.

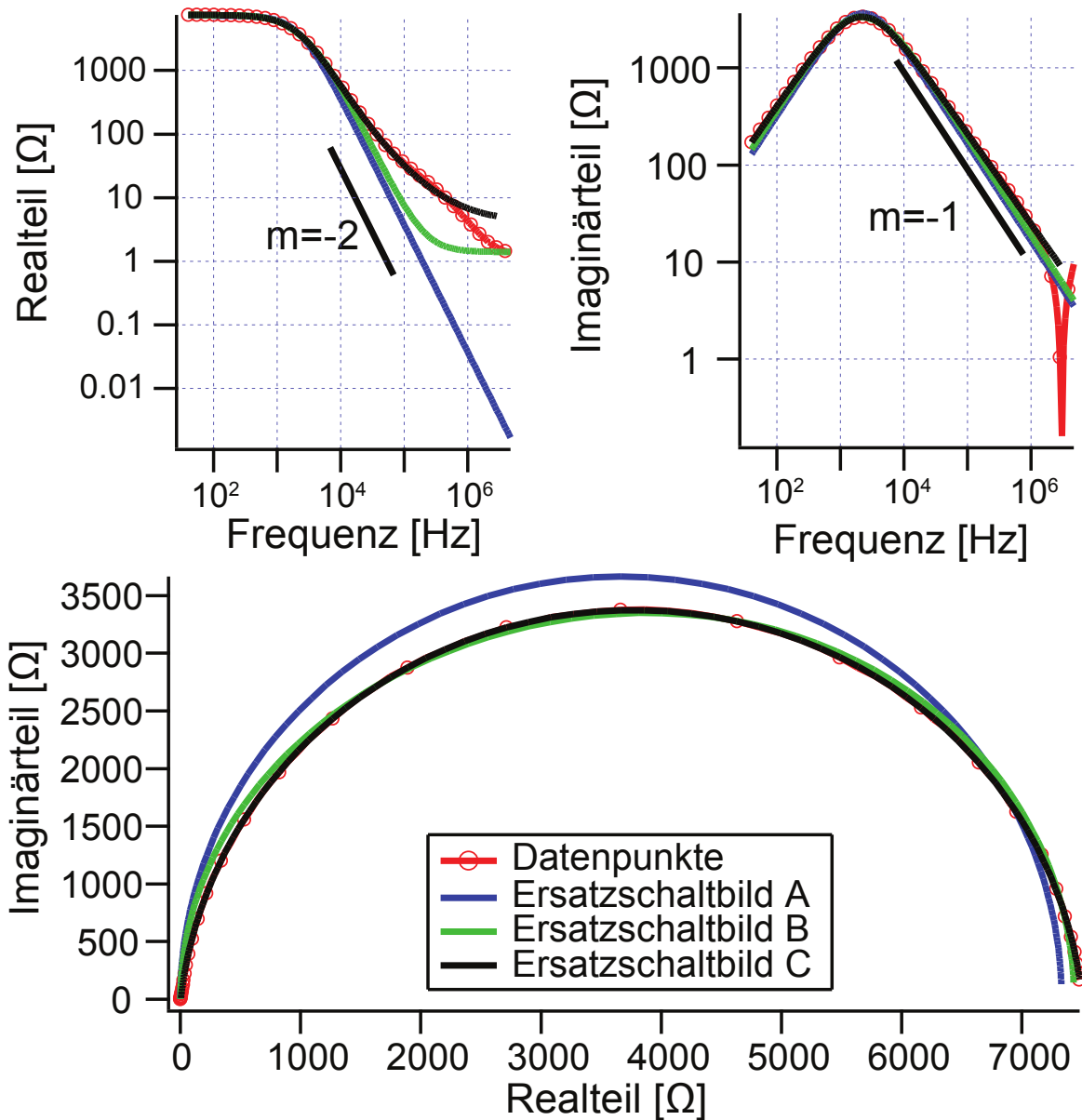


Abbildung 6.9: Vergleich der Messdaten (rot) für Realteil (oben links) und Imaginärteil (oben rechts) sowie dem Cole-Cole Plot (unten) mit den erhaltenen Anpassungen des Real- und Imaginärteils unter Verwendung der Ersatzschaltbilder A (blau), B (grün) und C (schwarz) für die Solarzelle mit CdS Puffer bei 0 V und Raumtemperatur. Die schwarz eingezeichneten Linien entsprechen den angegebenen Steigungen von -2 bzw. -1.

Deshalb wird für diese Auswertung Ersatzschaltbild A herangezogen. Der hierdurch gemachte Fehler kann mit Hilfe von Ersatzschaltbild B auf einen Faktor 2 für die erhaltenen Kapazitäten abgeschätzt werden. Dieser ist aber bei der Betrachtung von relativen Änderungen nicht von Bedeutung. Ein Vergleich der erhaltenen Kapazitäten zwischen Ersatzschaltbild A und Ersatzschaltbild C ist nicht möglich, da bei einem wie hier gezeigten, nicht idealen Verhalten, die Größe T keine reale Kapazität dar stellt.

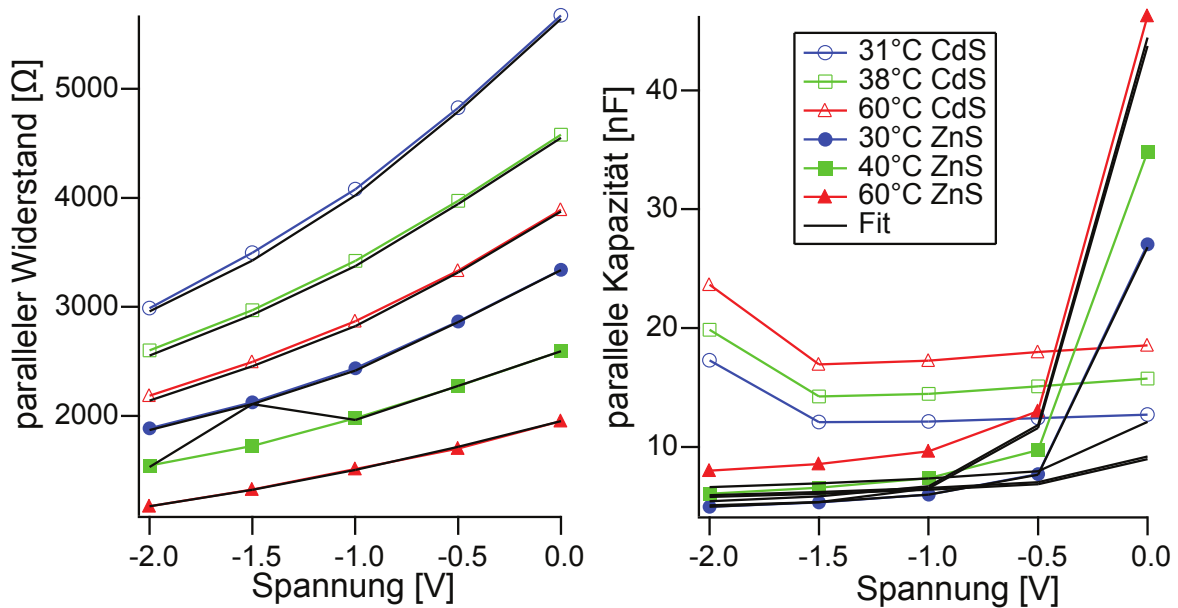


Abbildung 6.10: Vergleich der ohne und mit Ersatzschaltbild B bestimmten Daten für den parallelen Widerstand (links) und die parallele Kapazität (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur und der angelegten Spannung für Zellen mit CdS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer.

In Abbildung 6.10 sind der parallele Widerstand (links) und die parallele Kapazität (rechts) aus Abbildung 6.6 und die mittels Ersatzschaltbild B bestimmten Werte (schwarze Linien) dargestellt. Die über den Cole-Cole Plot ermittelten parallelen Widerstände werden durch das Ersatzschaltbild B hinreichend genau angepasst. Die Kapazitäten zeigen für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle qualitativ den richtigen Verlauf in Abhängigkeit der Spannung und der Temperatur. Die Kapazitätswerte der CdS-Zelle können mit dem Ersatzschaltbild B nur mit großen Einschränkungen beschrieben werden. Dies wird auf die beobachtete Abweichung im Realteil der CdS-Zelle zurückgeführt. Der Realteil der CdS-Zelle besitzt eine Steigung kleiner als 2. Diese Abweichung von der idealen Steigung des Realteils zeigt die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle nicht. Hierdurch sind die besseren Anpassungen für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle im Vergleich zur CdS-Zelle zu erklären.

Im Anhang in Tabelle A.2 befinden sich die Ergebnisse der Anpassung der Messwerte mit dem Ersatzschaltbild C. Hierbei vergrößern sich die Werte für P von 0.9 bei 30°C auf 0.94 bei 60°C für die Zellen mit CdS Puffer und von 0.98 bei 30°C auf 1 bei 60°C für die Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer. Somit verhält sich die Zelle mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer bei 60°C wie eine ideale Kapazität.

6.1.6 Einfluss der Messfrequenz auf C-V Messungen

Abhängig von dem kapazitiven Verhalten der Probe ergibt die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der verwendeten Messfrequenz unterschiedliche Ergebnisse. Dieses Verhalten soll an einer Probe mit 5 nm CdS-Schicht auf CIGS erläutert werden. Hierzu ist in Abbildung 6.11 auf der linken Seite der Verlauf des Phasenwinkels θ in Abhängigkeit der Frequenz gezeigt. Die senkrechten Linien beschreiben die vier Messpunkte mit den unterschiedlichen Frequenzen von 5 kHz, 50 kHz, 500 kHz und 5 MHz. Die bei diesen Frequenzen bestimmten Phasenwinkel sind ebenfalls eingezeichnet. Die rechte Abbildung zeigt die aus C-V Messungen bestimmte Ladungsträgerkonzentration für die vier unterschiedlichen Frequenzen. Hierbei wurde die Spannung von -0.8 V bis 0.4 V variiert. Mit größer werdender Frequenz verbreitert sich die bestimmte Raumladungszone und die maximale Ladungsträgerkonzentration sinkt. Somit führt eine zu geringe Messfrequenz bzw. eine bei der der Phasenwinkel nicht nahe -90° ist dazu, dass die Ladungsträgerkonzentration überschätzt und die Ausdehnung der Raumladungszone unterschätzt wird. Eine Berechnung der Ladungsträgerkonzentration bei einem Phasenwinkel im Bereich von 0° ist nicht sinnvoll, da hier das resistive Verhalten der Probe dominiert und es somit keine Raumladungszone gibt.

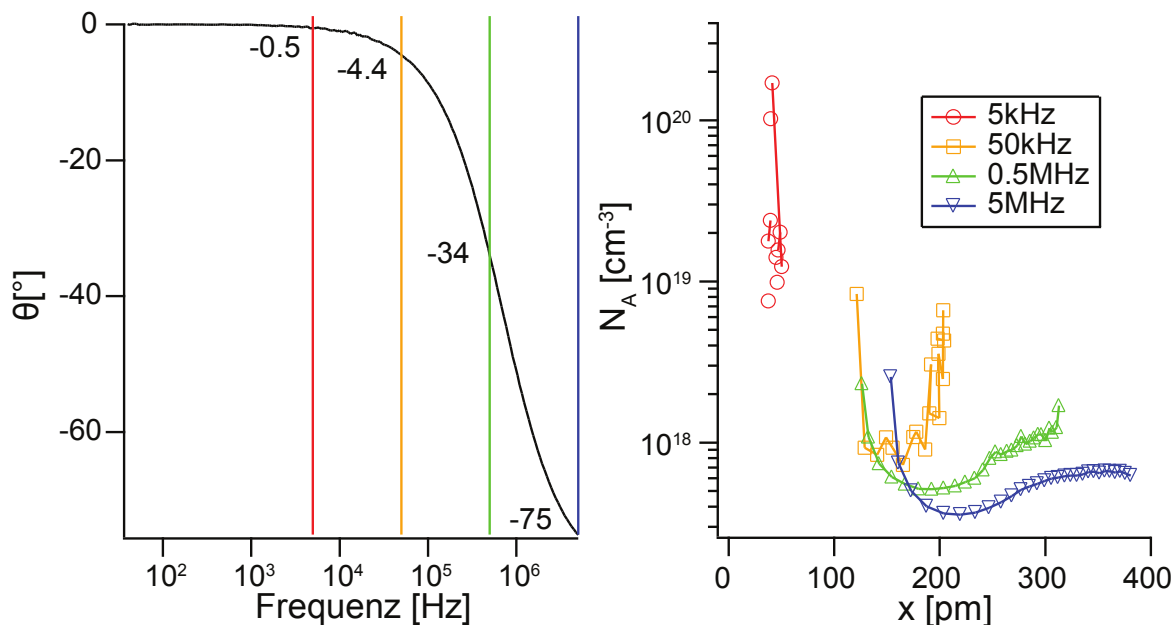


Abbildung 6.11: θ in Abhängigkeit der Frequenz mit vier hervorgehobenen Datenpunkten (links) und N_A über x für die entsprechenden vier Frequenzen (rechts) für eine CIGS Probe mit 5 nm CdS Pufferschicht und einem Goldkontakt.

6.1.7 Einfluss der Messfrequenz auf C-V-t Messungen

Eine ähnliche Beobachtung, wie bei den C-V Messungen, kann bei den C-V-t Messungen gemacht werden. In Abhängigkeit des kapazitiven Charakters der Probe ändert sich das resultierende Verhalten der Probe. So kann bei einer starken Abhängigkeit des Phasenwinkels von der Frequenz, wie in Abbildung 6.12 (links) gezeigt, das Ergebnis der Messung in Abhängigkeit der gewählten Messfrequenz stark variieren.

In Abbildung 6.12 ist auf der linken Seite der Phasenwinkel θ der betrachteten Probe gezeigt. Die Probe besitzt eine 2 nm dicke CdS-Pufferschicht und einen Gold-Frontkontakt. Die Phasenwinkel, bei den vier betrachteten Messfrequenzen in Abbildung 6.12 (rechts), sind hervorgehoben. Hieraus wird deutlich, dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis durch einen höheren kapazitiven Charakter, was einem Phasenwinkel näher -90° entspricht, steigt. Bei einem größeren kapazitivem Verhalten tritt ein größerer Abfall der Kapazität auf. Das Kapazitätssignal, das bei einer Messfrequenz von 5 kHz aufgenommen wurde, zeigt qualitativ einen anderen Verlauf als die Kapazitätssignale, die bei höheren Messfrequenzen aufgenommen wurden. Die Kapazität steigt nach Anlegen einer negativen Spannung anstatt zu fallen. Bei 5 kHz verhält sich die Probe wie ein Widerstand und eine Berechnung der Kapazität liefert keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse.

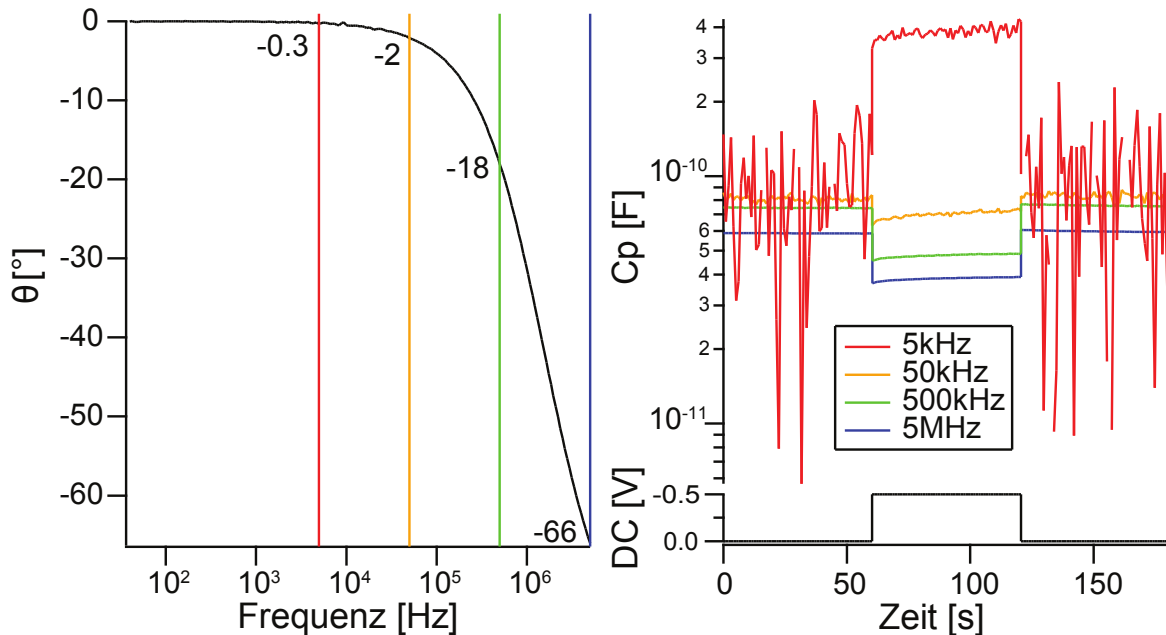


Abbildung 6.12: θ in Abhängigkeit der Frequenz mit vier hervorgehobenen Datenpunkten (links) und C_p über t für die entsprechenden vier Frequenzen (rechts) für eine CIGS Probe mit 2 nm CdS Pufferschicht und einem Goldkontakt.

Die Konsequenz aus den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Abhängigkeiten der einzelnen Impedanzmessungen von der Frequenz ist, dass für Messungen mit einer festen Frequenz, wie C-V

und C-V-t Messungen, die Frequenz so gewählt werden muss, dass sich die Probe bei dieser Frequenz annähernd wie eine ideale Kapazität verhält. Das heißt der Phasenwinkel θ möglichst nahe bei -90° liegt. Dies ist bei den CIGS Solarzellen bei der gewählten Messfrequenz von 50 kHz der Fall.

6.2 Einfluss der Pufferdicke und des Frontkontaktes

In diesem Unterkapitel wird der Einfluß der CdS-Schichtdicke auf die Kapazität und das Verhalten in den IV-Kennlinien diskutiert. Hierzu wurden auf einer, bis zum CIGS-Absorber prozessierten, Solarzelle CBD-CdS Schichten unterschiedlicher Dicke aufgebracht. Auf diese wurden Goldkontakte mit $400\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser und einer Dicke von 100 nm aufgesputtert. An den so hergestellten Proben wurden C-f, C-V, C-V-t und IV Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit denen einer fertig prozessierten Solarzelle mit 50 nm CdS Pufferschicht und ZnO als Frontkontakt verglichen.

Die Funktion des CdS Puffers ist in der Literatur nicht vollkommen klar. Das heißt es gibt alternative Modelle, die beschreiben welche Schichten den pn-Kontakt der CIGS-Solarzelle bilden: p-CIGS/n-CdS, p-CIGS/n-135, p-CIGS/n-ZnO und andere. Durch die Verwendung des Goldkontaktes anstelle von ZnO und einer Variation der Schichtdicke des CdS mit Goldkontakt wird untersucht, ob bzw. ab welcher Schichtdicke sich das Bauteil wie eine Diode verhält.

6.2.1 C-f Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken

In Abbildung 6.13 ist die Frequenzabhängigkeit des Real- (links) und Imaginärteils (rechts) der Impedanz für eine CIGS-Probe mit Goldkontakt, einer CIGS-Probe mit 5 nm CdS Pufferschicht und Goldkontakt, einer CIGS-Probe mit 50 nm CdS Pufferschicht und Goldkontakt und einer Solarzelle mit 50 nm CdS Puffer und ZnO Frontkontakt zu sehen. Die Proben ohne CdS Puffer und mit 5 nm Pufferdicke verhalten sich qualitativ gleich, indem sie zuerst ein frequenzunabhängiges Verhalten des Realteils der Impedanz aufweisen und dann eine Steigung von > -2 zeigen. Die Probe mit 50 nm CdS Pufferschicht und Goldkontakt zeigt kein frequenzunabhängiges Verhalten bei kleinen Frequenzen und eine Steigung von < -1 . Die Solarzelle mit ZnO Frontkontakt besitzt einen frequenzunabhängigen Bereich bei niedrigen Frequenzen, der kleiner ist als bei den Proben mit dünner und ohne Pufferschicht. Dieser geht in eine Steigung von kleiner -1 über, die einen leicht welligen Verlauf aufweist. Die Imaginärteile der einzelnen Proben zeigen alle zuerst einen Anstieg des Imaginärteils, der dann in einen Abfall mit der Steigung -1 über geht. Je früher die Steigung von -1 erreicht wird um so früher verhält sich die Probe wie eine Kapazität. Die Solarzelle zeigt zusätzlich bei hohen Frequenzen eine Resonanz, die durch den steilen Abfall des Imaginärteils zu erkennen ist.

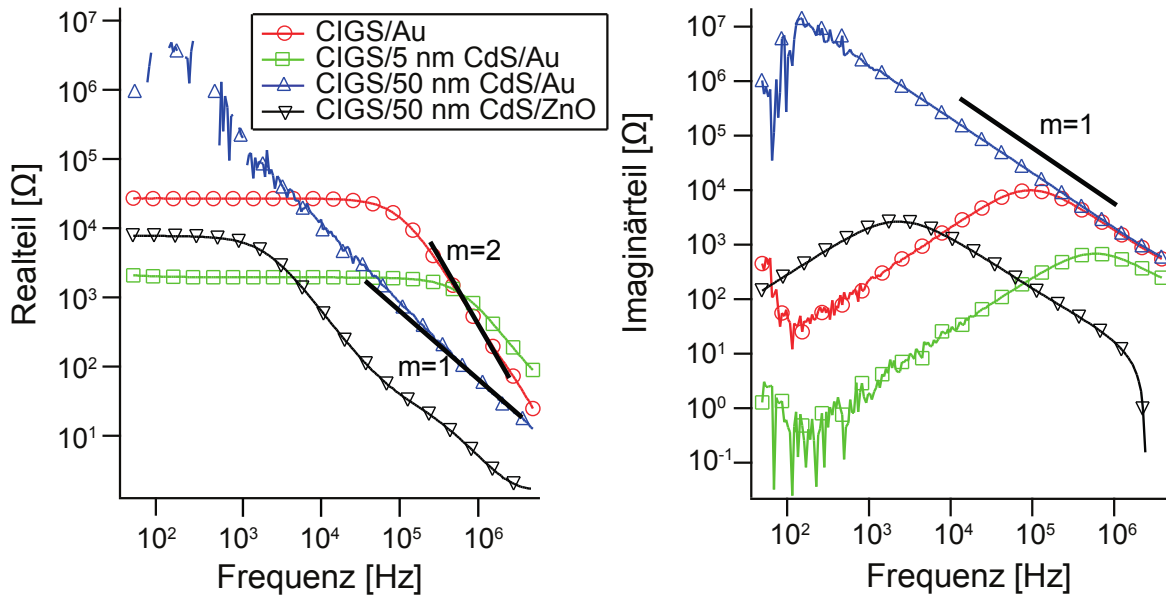


Abbildung 6.13: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz für eine CIGS Probe, eine CIGS Probe mit 5 nm CdS Pufferschicht und eine CIGS Probe mit 50 nm CdS Pufferschicht mit Goldkontakten sowie einer CIGS Solarzelle mit 50 nm CdS Pufferschicht und ZnO Frontkontakt. Die schwarzen Linien besitzen die Steigungen, die in den Graphen angegeben sind.

Mit steigender CdS Schichtdicke steigt das kapazitive Verhalten im Hochfrequenzbereich, was durch den Phasenwinkel θ in Abbildung 6.14 dargestellt ist. Hierbei verringert sich das kapazitive Verhalten beim Aufbringen der Pufferschicht im Vergleich zur CIGS-Schicht ohne Puffer zuerst und steigt dann wieder mit zunehmender Pufferschichtdicke an.

In Abbildung 6.14 ist die Abhängigkeit des Phasenwinkels θ und der parallelen Kapazität von der Frequenz dargestellt. Es fällt auf, dass die Probe mit 50 nm CdS Puffer und Goldkontakt einen über den ganzen Frequenzbereich konstanten Phasenwinkel nahe -90° besitzt, während sich die Solarzelle mit ZnO Frontkontakt weniger kapazitiv verhält und einen Phasenwinkel um -80° besitzt, der nur über zwei Dekaden bestehen bleibt. Bei hohen Frequenzen zeigt die Solarzelle ein induktives Verhalten mit einem positiven Phasenwinkel nahe 90° . Die beiden anderen Proben zeigen ein resistives Verhalten bei kleinen Frequenzen, das sich für CIGS schon bei geringeren Frequenzen in ein kapazitives Verhalten ändert als das bei der Probe mit 5 nm CdS Puffer der Fall ist.

In Abbildung 6.14 (rechts) ist das Verhalten der Kapazitäten über der Frequenz dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass zur Berechnung der geometrischen Kapazitäten die jeweiligen Flächen der Kontakte und der Schichtdicken benötigt werden (siehe Gleichung (3.23)). Die Schichtdicke der CIGS-Schicht beträgt $2,4 \mu\text{m}$ und die der CdS-Schicht 50 nm. Die verwendeten Kontaktflächen von $0,5 \text{ cm}^2$ und $0,00125 \text{ cm}^2$ sind für die entsprechenden Kapazitätswerte in Abbildung 6.14 farbig hinterlegt. Die Kapazität der CIGS/Au-Probe beträgt ungefähr 0,05 nF. Mit Deposition einer dünnen CdS-Schicht steigt die Kapazität auf 0,1 nF an, um sich dann mit steigender

CdS-Schichtdicke wieder dem Wert der CIGS-Schicht anzunähern.

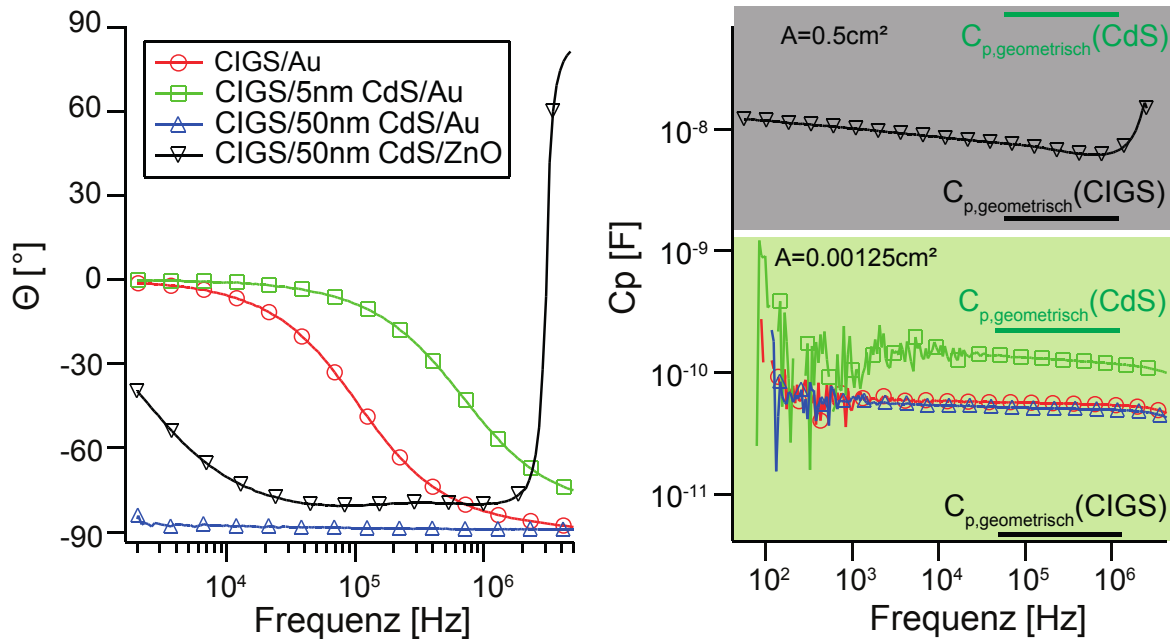


Abbildung 6.14: Abhängigkeit des Phasenwinkels θ (links) und der Kapazität C_p (rechts) von der Frequenz für die vier betrachteten Proben. Die geometrischen Kapazitäten einer $2.4\text{ }\mu\text{m}$ CIGS Schicht und einer 50 nm CdS Schicht sind in der rechten Abbildung als waagerechte Geraden eingezeichnet. Es muss aufgrund der unterschiedlichen Kontaktflächen des ZnO- und Goldfrontkontakt zwischen beiden unterschieden werden. Die Proben mit 0.00125 cm^2 Kontaktfläche sind grün unterlegt, die mit 0.5 cm^2 grau.

Ein direkter Vergleich der Kapazitäten der CIGS-Zelle und den Proben mit Gold-Kontakt ist nicht möglich, da diese unterschiedliche Kontaktflächen besitzen, die sich um einen Faktor von 400 unterscheiden. Bei einem Vergleich der bestimmten Kapazitäten mit den geometrischen Kapazitäten fällt auf, dass die gemessenen Kapazitäten weder gut zu der geometrischen Kapazität von CIGS noch zu der geometrischen Kapazität von CdS passen.

Wie das nächste Kapitel zeigen wird, ergeben sich aus den gemessenen Kapazitäten Raumladungszonen mit einer Weite von 500 nm für die CIGS Zelle und eine Raumladungszone mit einer Weite von 225 nm für die CIGS-Probe mit 50 nm CdS-Schicht und Goldkontakt. Die Weiten der Raumladungszonen sind viel größer als die Schichtdicke der CdS-Schicht und müssen sich daher im CIGS befinden.

Hieraus wird deutlich, dass sich beide Proben wie pn-Kontakte verhalten und der Austausch von ZnO mit Au auch zu einer Diodenkonfiguration der CIGS-Schicht mit CdS-Puffer führt.

6.2.2 C-V Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken

In Abbildung 6.15 (links) ist das Ergebnis der C-V Messung als Auftragung der Kapazität gegen die angelegte Spannung für die vier betrachteten Proben gezeigt. In der rechten Abbildung sind die daraus resultierenden Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit der Weite der Raumladungszone zu sehen. Der Kapazitätsverlauf in der linken Abbildung zeigt zwei qualitativ unterschiedliche Verläufe. Das abrupte Ende der Kapazität für Proben mit einer CdS-Schicht kleiner 50 nm liegt an der Abhängigkeit der Kapazität von der angelegten Spannung. Die Proben verhalten sich mit zunehmender angelegter negativer Spannung bei hohen Frequenzen immer weniger wie Kapazitäten und mehr wie ideale Widerstände. Dies ist noch deutlicher bei positiven Spannungen zu beobachten. Hier führt eine zu große positive Spannung zum kompletten Versagen der Kapazität und die Probe verhält sich ab dieser Spannung wie ein Widerstand.

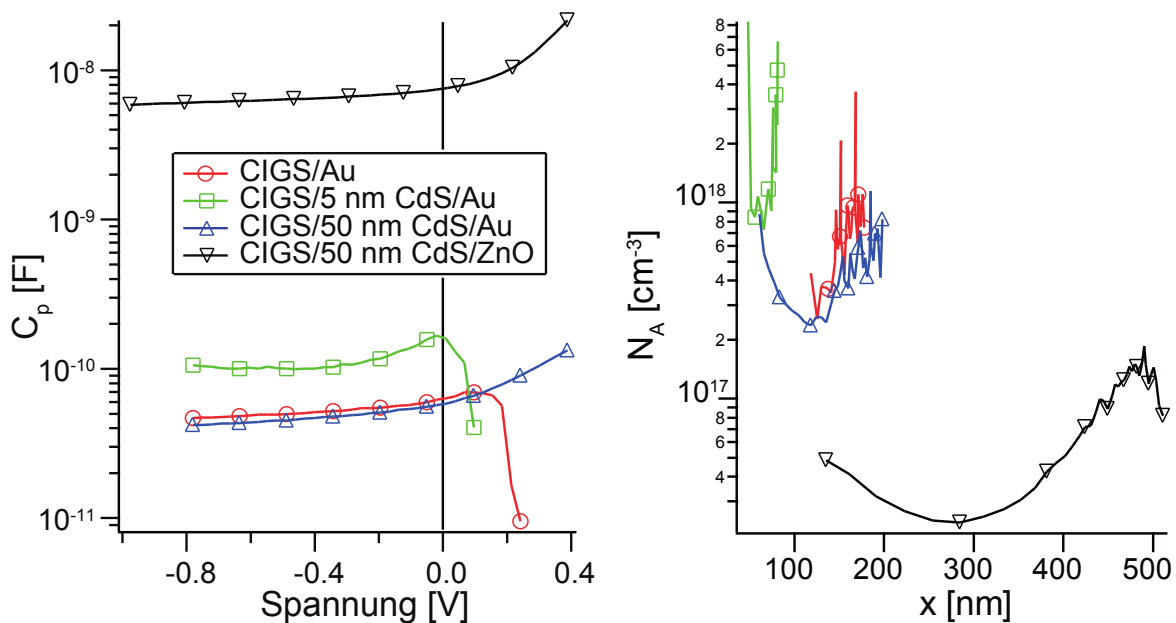


Abbildung 6.15: Abhängigkeit der Kapazität C_p (links) und der Ladungsträgerdichte N_p (rechts) von der Pufferschichtdicke von CdS.

Das ermittelte Ladungsträgerprofil in Abbildung 6.15 zeigt bei der Probe mit 5 nm CdS die höchste Ladungsträgerkonzentration und die geringste Ausdehnung der Raumladungszone im Vergleich mit den anderen drei Proben. Die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben mit Au Kontakt sind generell höher als die der Probe mit ZnO Kontakt und die Ausdehnungen der Raumladungszone sind generell geringer. Hierbei verhalten sich die Probe ohne CdS Puffer und mit 50 nm CdS Puffer und Goldkontakt sehr ähnlich.

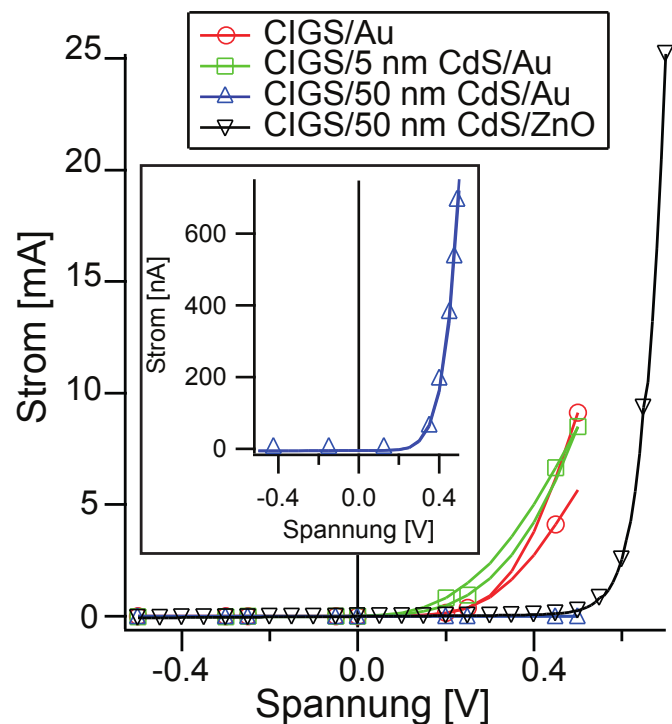
Aufgrund des Kapazitäts-Spannungs-Verhaltens in Abbildung 6.15 links ist davon aus zu gehen, dass eine Solarzelle mit 5 nm CdS nicht zu hohen Wirkungsgraden führen kann. Jedoch könnte eine Reduktion der CdS-Schichtdicke möglich sein. Hierzu müssten weitere Messungen mit Schichtdicken zwischen 5 und 50 nm CdS-Puffer gemacht werden.

6.2.3 C-V-t Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken

Die C-V-t Messungen ergaben keinen eindeutigen Trend, da die Proben mit Goldkontakt bei Spannungen von -1 V und mehr versagt haben.

6.2.4 I-V Messungen bei unterschiedlichen Pufferdicken

Abbildung 6.16: Strom-Spannungs Kennlinien für eine CIGS Probe, eine CIGS Probe mit 5 nm CdS Pufferschicht und eine CIGS Probe mit 50 nm CdS Pufferschicht mit Goldkontakten sowie einer CIGS Solarzelle mit 50 nm CdS Pufferschicht und ZnO Frontkontakt.



In Abbildung 6.16 sind die IV-Kennlinien der verschiedenen Proben gezeigt. Hierbei zeigen alle Proben ein Dioden-Verhalten. Der Strom der Probe mit 50 nm CdS Schicht und Goldkontakt ist deutlich kleiner als der der restlichen Proben. Die Schleusenspannung, die Spannung bei der Strom in Durchlassrichtung fließt und die Diode leitet, das heisst die Verlängerung der IV Kennlinie im positiven Spannungsbereich auf die x-Achse, ist 0,4 V für die Probe mit 50 nm CdS und Goldkontakt und 0,6 V für die Probe mit 50 nm CdS und ZnO Kontakt. Die anderen beiden Proben mit dünnerer bzw. ohne CdS Schicht weisen eine Schleusenspannung um 0,35 V auf. Somit zeigen alle vier Proben die IV-Charakteristik einer Diode. Hierbei haben die beiden Proben mit 50 nm CdS Schicht einen höheren Füllfaktor verglichen mit der CIGS Probe ohne CdS und mit 5 nm CdS Schicht.

6.2.5 Diskussion zum Frontkontakt

Bei Vergleich der CIGS Probe mit 50 nm CdS Schicht und den beiden Frontkontakten Gold und ZnO, zeigen sich starke Unterschiede in den Impedanzdaten. Die Probe mit Goldkontakt verhält sich über den ganzen Frequenzbereich wie eine ideale Kapazität mit einem Phasenwinkel von -88° , während die Probe mit ZnO-Kontakt einen Phasenwinkel von -80° besitzt. Des Weiteren hat die Solarzelle bei 50 kHz eine Kapazität von 7.7 nF und die Probe mit Goldkontakt eine Kapazität von 0.052 nF. Der Faktor, um den sich die Kapazitäten unterscheiden ist ca. 150, der Unterschied in den Flächen aber ein Faktor 400. Somit besitzt die Probe mit Goldkontakt eine im Vergleich zur CIGS-Zelle größere Kapazität, die einer kleineren Ausdehnung der Raumladungszone für die Zelle mit Goldkontakt im Vergleich zur CIGS-Zelle mit ZnO Frontkontakt entsprechen sollte. Hier herrscht das erwartete invers proportionale Verhältnis zwischen Kapazität und Ausdehnung der Raumladungszone.

Gold auf CdS führt zu einem Schottky-Kontakt mit einer Barrierenhöhe von etwa 0.7 eV im Leitungsbandminimum [12]. Hierdurch entsteht eine Schottky-Diode, die den Elektronentransport in Sperrrichtung blockiert. Die vorgeschlagenen Banddiagramme sind in Abbildung 6.17 für den ZnO-Kontakt (rot) und den Goldkontakt (blau) im spannungsfreien Fall gezeigt.

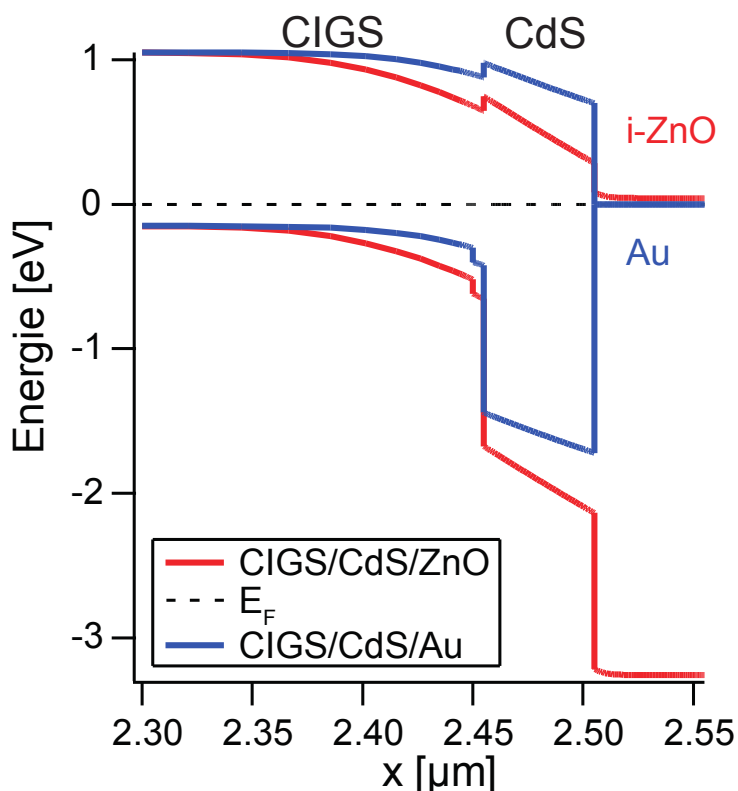


Abbildung 6.17: Schematische Banddiagramme für eine CIGS Probe mit 50 nm CdS Puffer und einem ZnO Frontkontakt (rot) oder einem Gold Frontkontakt (blau) ohne angelegte Spannung.

Die Barrierenhöhe bestimmt die Größe der Bandverbiegung. Die Bandverbiegung ist proportional zur Wurzel der Ausdehnung der Raumladungszone und invers proportional zur Ladungsträgerdichte. Somit sollte bei Betrachtung der Raumladungszonenweiten die Bandverbiegung

in der Probe mit Goldkontakt größer sein. Auch die Impedanzmessungen (C-V) weisen auf die kleinere Raumladungszone in der Probe mit Goldkontakt hin, da eine größere Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche CIGS/CdS für die Probe mit Goldkontakt gefunden wurde. Das Banddiagramm zeigt die erwartete geringere Bandverbiegung in der Probe mit Goldkontakt. Dies ist der Fall, da die hohe Schottky-Barriere im Leitungsband zwischen Gold und CdS die Bandverbiegung in ihrer Größe limitiert. Wie erwartet zeigt die CIGS-Zelle mit ZnO Frontkontakt die größere Ausdehnung der Raumladungszone im Vergleich mit der Probe mit Goldkontakt.

Der gravierendste Unterschied zwischen den beiden Frontkontakten besteht somit in dem Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-Niveau im ZnO, welcher durch die Dotierung bestimmt ist, und der Barrierenhöhe zwischen dem Leitungsbandminimum des CdS und dem Fermi-Niveau des Au. Der größere Abstand zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-Niveau in der Probe mit Gold Frontkontakt führt offenbar zu einem größeren kapazitiven Verhalten, welches in dem Phasenwinkel zu sehen ist.

6.3 C-V Messungen an Solarzellen

In den nachfolgenden Kapiteln werden C-V und C-V-t Messungen an kompletten Solarzellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{0,4}S_{0,6} Puffern ausgewertet und verglichen.

6.3.1 Zeitabhängigkeit der Messergebnisse

Durch die Änderung der konstanten Gleichspannung, die an der Probe anliegt, resultiert eine transiente Antwort der Probe, die als Kapazitätsänderung mit der Zeit detektiert wird. Dies ist in Abbildung 6.18 gezeigt. Somit ist vor der Auswertung mittels der Mott-Schottky Auftragung zu klären, ob unterschiedliche Haltezeiten bei angelegter Spannung vor der Aufnahme von Messpunkten zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Um die Relaxation der Kapazität zu charakterisieren wird folgende Vorgehensweise verwendet: Es werden die charakteristischen Werte $\Delta C_{p,U}$ und $\Delta C_{p,Relax}$ eingeführt. Hierbei beschreibt $\Delta C_{p,U}$ die Änderung der Kapazität nach der Änderung der Spannung bezogen auf die relaxierten Kapazitäten und $\Delta C_{p,Relax}$ die maximale Änderung der Kapazität bei einer konstanten Spannung zum Gleichgewichtswert. Diese beiden Werte werden aus der minimalen Kapazität nach Änderung der Spannung $C_{p,min}$ und der relaxierten Kapazität im Gleichgewicht $C_{p,GLW}$ bestimmt (zur Verdeutlichung siehe Abbildung 6.18). Auf der rechten Seite der Abbildung 6.18 ist das Ergebnis einer Messung von -0.3 V bis -2 V für die beiden Zelltypen gezeigt. Der Verlauf der Gleichspannung ist unten eingezeichnet und verläuft in 0.1 V Schritten, die jeweils 10 min

gehalten werden. Die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle besitzt eine geringere Kapazität als die CdS-Zelle.

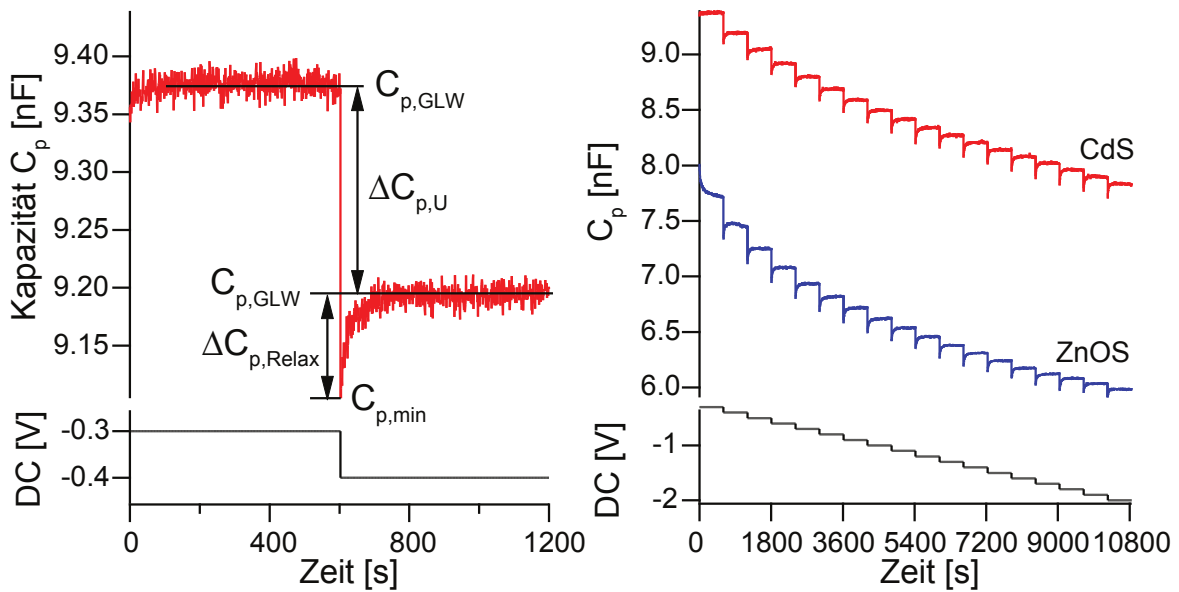


Abbildung 6.18: Definition von $\Delta C_{p,U}$ und $\Delta C_{p,Relax}$ am Beispiel einer Kapazitätsmessung bei einer Spannungsstufe von 0.1 V für die CdS-Zelle (links) und die Messung von -0.3 V bis -2 V für eine CdS- und eine $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle (rechts).

In Abbildung 6.19 ist die Auswertung der in 6.18 gezeigten Messungen dargestellt. In der Abbildung links sind die Kapazitätsänderungen zwischen den Spannungsstufen nach der Relaxation $\Delta C_{p,U}$ und während der Relaxation $\Delta C_{p,Relax}$ für die beiden Zelltypen gezeigt. $\Delta C_{p,Relax}$ ist bei negativeren Spannungen größer als $\Delta C_{p,U}$ bis ca. -0.8 V, danach kehrt sich das Verhalten um. An diesem Punkt ändert sich auch die Steigung der Geraden in der Mott-Schottky Auftragung (rechte Abbildung). Die Steigung der beiden Kapazitäten $C_{p,GLW}$ und $C_{p,min}$ in der Mott-Schottky Auftragung (siehe Abbildung 6.18 rechts) sind nahezu gleich. Dies bedeutet für die Auswertung, dass sich die Ladungsträgerkonzentration durch Änderung der Haltezeit und somit Änderung des Messpunktes auf der Relaxationskurve nicht ändert. Dies ist bei kleinen Spannungsschritten der Fall. Durch den Verzicht einer Haltezeit ist die resultierende Kapazität kleiner als im relaxierten Fall. In der hier durchgeführten Messung beträgt der Unterschied in der Kapazität bis zu 0.1 nF. Dies führt zu einer um 5 nm zu großen Raumladungszone. Bei einer gesamten Ausdehnung von 500 nm ist dieser Fehler jedoch zu vernachlässigen. Des Weiteren kann durch eine lineare Interpolation der Geraden in Abbildung 6.19 kein sinnvoller Wert für die Diffusionsspannung der beiden Zelltypen ermittelt werden.

Aus der gezeigten Auswertung resultiert, dass die Haltezeit bei der Mott-Schottky keine kritische Größe ist und deshalb die folgenden Messungen ohne eine Haltezeit durchgeführt wurden.

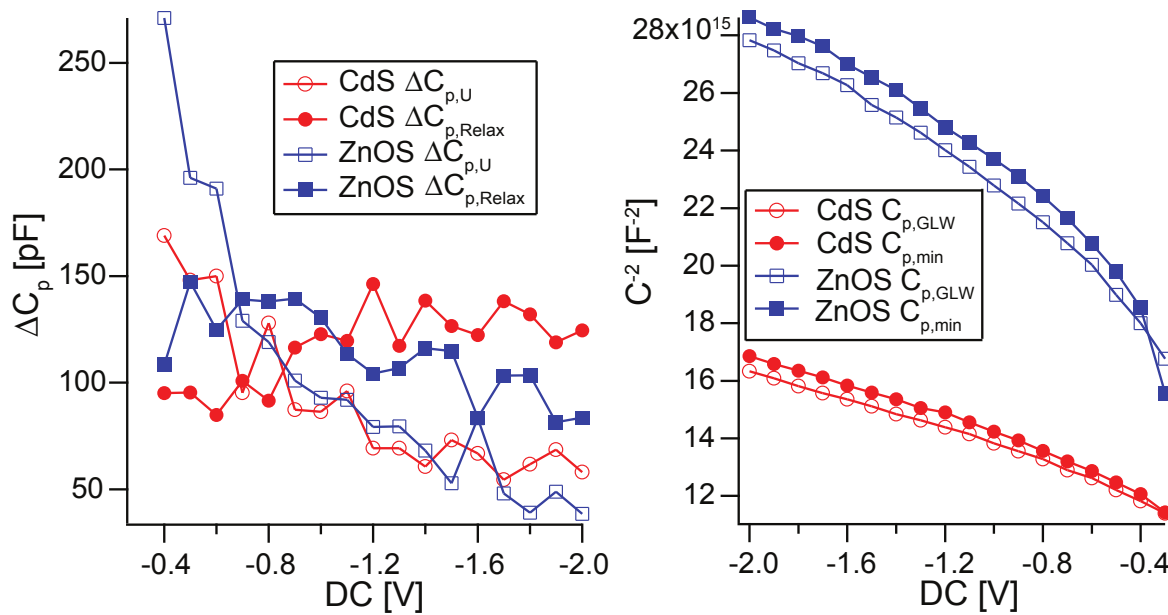


Abbildung 6.19: $\Delta C_{p,U}$ und $\Delta C_{p,Relax}$ in Abhängigkeit der angelegten Spannungsstufe (links) und Mott-Schottky Auftragung für $C_{p,GLW}$ und $C_{p,min}$ (rechts) jeweils für beide Zelltypen.

6.3.2 Mott-Schottky Auswertung

Die Messpunkte für die hier besprochenen CV-Messungen wurden ohne Haltezeit aufgenommen. Dies führt dazu, dass sich die Zellen bei den Messungen nicht im Gleichgewicht befanden sondern am Anfang einer Relaxationsphase (siehe Abbildung 6.18). Aus den spannungsabhängigen Impedanzmessungen wird die Kapazität über Ersatzschaltbild A mittels Gleichung (3.18) bestimmt. Durch die Auftragung der Kapazität in dem sogenannten Mott-Schottky-Plot, kann die Ladungsträgerkonzentration sowie die Diffusionsspannung V_d bestimmt werden. Die Diffusionsspannung ergibt sich aus dem Achsenschnittpunkt der resultierenden Geraden mit der Abszisse. Dies ist in Abbildung 6.20 für die CdS-Zelle links und für die $ZnO_{0.4}S_{0.6}$ -Zelle rechts dargestellt.

Aufgrund der Ausbildung von drei Bereichen mit unterschiedlichen Steigungen können verschiedene Werte für die Diffusionsspannung bestimmt werden. Der physikalisch sinnvolle Wert wird über den mittleren Bereich beschrieben. Die Diffusionsspannung für die CdS-Zelle beträgt 350 mV und für die $ZnO_{0.4}S_{0.6}$ -Zelle 150 mV (jeweils bei 30°C). Beide Diffusionsspannungen sind um einen Faktor 2-4 kleiner als die gemessenen offenen Klemmenspannungen V_{OC} . Der qualitative Trend der IV-Daten, in denen die Leerlaufspannung der CdS-Zelle größer ist als die der $ZnO_{0.4}S_{0.6}$ -Zelle, wird auch in den Diffusionsspannungen wiedergegeben. Der relativ große Unterschied zwischen den Leerlaufspannungen und den Diffusionsspannungen deutet aber darauf hin, dass eine einfache Bestimmung der Diffusionsspannung beim Auftreten mehrerer Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen im Mott-Schottky-Plot nicht möglich ist. Die

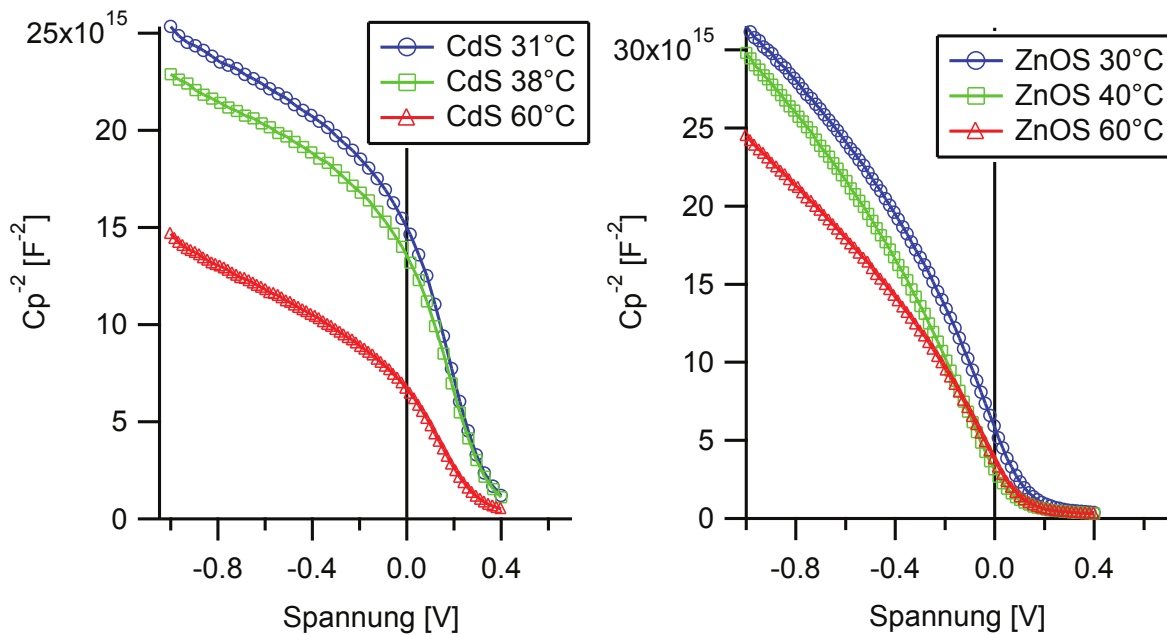


Abbildung 6.20: Auftragung von C^{-2} gegen die angelegte Spannung zur Bestimmung der Diffusionsspannung V_d für die CdS-Zelle (links) und die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle (rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen. Beim Auftreten von mehreren Bereichen mit unterschiedlichen Steigungen ist die Bestimmung der Diffusionsspannung nicht eindeutig und somit physikalisch nicht sinnvoll.

Diffusionsspannungen werden kleiner mit steigender Temperatur, was dem erwarteten Temperaturverhalten entspricht und auf einer Verringerung der Bandlücke mit steigender Temperatur beruht.

Die Ladungsträgerkonzentration wird nicht aus der Steigung der einzelnen Bereiche bestimmt, sondern von Punkt-zu-Punkt. Hieraus ergibt sich ein Profil der Ladungsträger, welches in der Literatur beschrieben und als U-Profil bezeichnet wird [215, 216]. In Abbildung 6.21 sind die aus Abbildung 6.20 extrahierten Ladungsträgerkonzentrationen über den Abstand x von der Grenzfläche CIGS/Puffer aufgetragen. Die Volumendotierung von CIGS variiert mit dem Galliumgehalt und besitzt für die hier betrachtete Galliumkonzentration von 30 % etwa 10^{17} cm^{-3} [217].

Bei Vergleich der beiden Graphen wird deutlich, dass die CdS-Zelle auf eine Erhöhung der Temperatur mit einer stärkeren Zunahme der Ladungsträgerkonzentration reagiert als die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle. Des Weiteren weist die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle weg von der Grenzfläche (bei $x=0$) einen flacheren und weitläufigeren Verlauf als die CdS-Zelle auf. Dies lässt auf eine geringere Lokalisierung der Ladungsträger in der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle im Vergleich zur CdS-Zelle schließen. Die Ausdehnung der Raumladungszone verringert sich mit zunehmender Temperatur und besitzt eine Weite W von ungefähr 500 nm für beide Zelltypen.

Die Messungen von Witte et al. [218], die nach 30 min Light Soaking durchgeführt wurden, zeigen im Vergleich zu den hier bestimmten Werten geringfügig kleinere Kapazitäten und La-

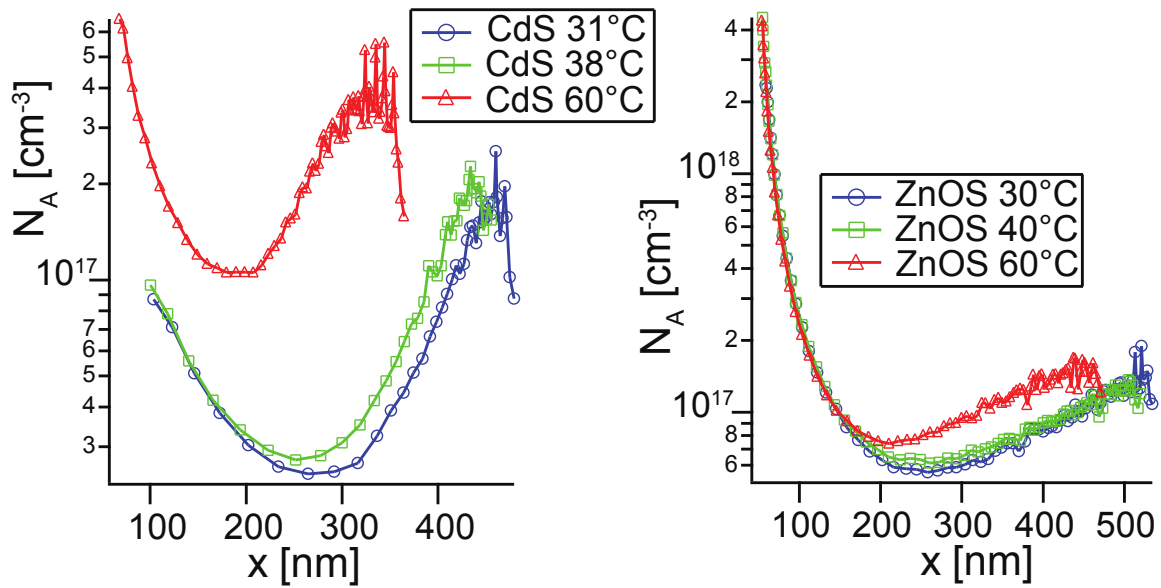


Abbildung 6.21: Ladungsträgerkonzentrationsprofil über dem Abstand x zur Grenzfläche CIGS/Puffer für die CdS-Zelle (links) und die ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle (rechts) für unterschiedliche Temperaturen ohne Vorspannung und einer Messfrequenz von 50 kHz.

ladungsträgerdichten. Diese können mit den höheren Messfrequenzen von 100 kHz im Vergleich zu den hier verwendeten 50 kHz erklärt werden. Durch die höhere Messfrequenz ändert sich das kapazitive Verhalten der Probe geringfügig. Wie in Abbildung 6.11 gezeigt, sinkt durch ein größeres kapazitives Verhalten die Ladungsträgerdichte und die Kapazität. Durch die Verwendung der Messfrequenz von 100 kHz konnten die Ergebnisse von Witte et al. im Dunklen (ohne Light Soaking) reproduziert werden.

In Abbildung 6.22 sind die Konzentrationsprofile aus spannungsabhängigen Impedanzmessungen für die beiden Solarzellentypen bei 60 °C gezeigt. Die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationskurven wurden durch Anlegen verschiedener Gleichspannungen in Sperrrichtung für 10 Minuten vor der jeweiligen Messung erhalten. Hierbei verhalten sich die beiden Zelltypen unterschiedlich: Bei der CdS-Zelle sorgt die angelegte negative Spannung für eine Verbreiterung der Raumladungszonenweite und eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration bei x gleich W , sowie einem Anstieg der Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche vom CIGS zum Puffer (x gleich 0). Diese beiden Kenndaten stehen im direkten Zusammenhang miteinander, da die Anzahl der Ladungsträger über die gesamte Raumladungszone konstant ist und somit eine Verbreiterung der Raumladungszone zu einem flacheren Ladungsträgerprofil führt. Bei der ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle verschmälert sich die Raumladungszone mit zunehmender negativer Vorspannung und das Ladungsträgerprofil wird steiler.

Die Weite der Raumladungszone ist invers proportional zur Kapazität. Die Kapazität weist für die Zellen mit CdS und ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer einen Abfall mit steigender negativer Vorspannung auf (siehe Abbildung 6.6). Somit wird eine vergrößerte Ausdehnung der Raumladungszone mit zunehmender negativer Vorspannung erwartet. Dies ist hier nur bei der Zelle mit CdS Puffer der

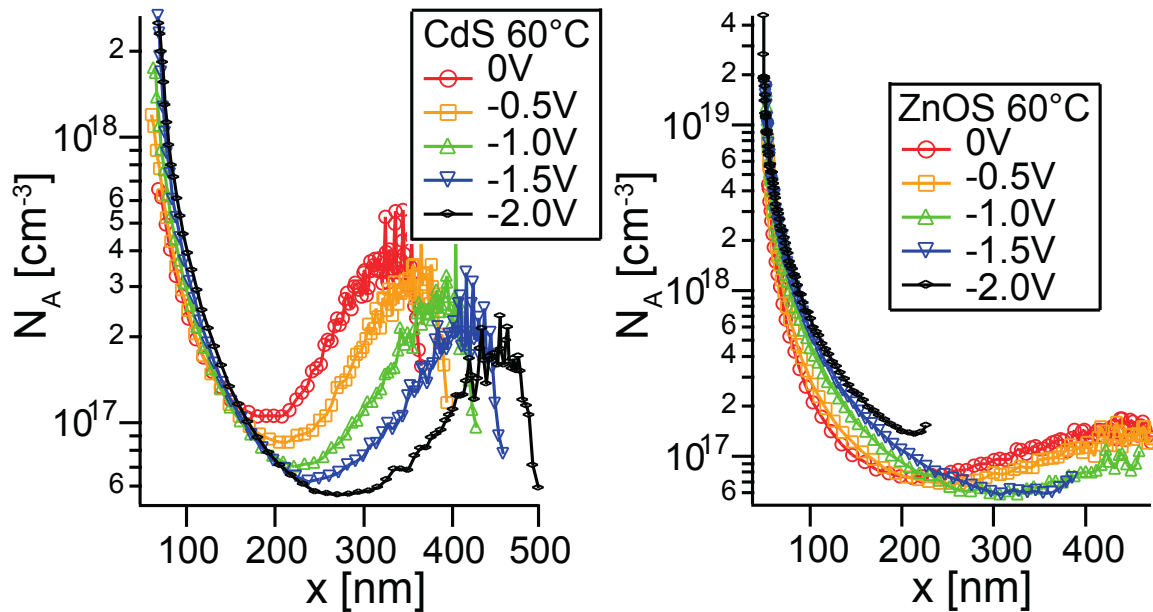


Abbildung 6.22: Ladungsträgerkonzentrationsprofil über dem Abstand x zur Grenzfläche CIGS/Puffer für die CdS-Zelle (links) und die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle (rechts) für 60°C mit verschiedenen Vorspannungen und einer Messfrequenz von 50 kHz.

Fall. Für die Zelle mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer verringert sich die Weite der Raumladungszone mit zunehmender Vorspannung obwohl die Kapazität sinkt. Die Dotierung an der Grenzfläche erhöht sich für beide Zellen mit steigender negativer Vorspannung, was einer höheren Bandverbiegung und somit einer geringeren Ausdehnung der Raumladungszone entspricht.

Analoge Beobachtungen wurden auch für geringere Temperaturen gemacht, diese sind dort aber nicht so ausgeprägt. Es wird auf eine Darstellung der restlichen Messungen bei 30°C und 40°C verzichtet. Die für die weitere Auswertung benötigten Daten sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Tabelle A.3 und Tabelle A.4).

Die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche CIGS/Puffer ist für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle größer als für die CdS-Zelle. Die größere Ladungsträgerdichte in der ZnOS-Zelle führt zu einer größeren Bandverbiegung im CIGS und somit zu einer niedrigeren Position des Fermi-Niveaus, was in dem XPS-Kapitel gezeigt wurde. Der Wert für die Bandverbiegung im Sputtertiefenprofil liegt für das CIGS in der CdS-Zelle bei 0.05 eV und in der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle bei 0.2 eV.

Die Auswertung der Diffusionsspannungen bestätigen ebenfalls diesen Trend. Die quantitativen Werte der Diffusionsspannungen sind aber nicht sehr belastbar, da die Bestimmung der Diffusionsspannung, wie weiter oben erklärt, mit einigen Unsicherheiten versehen ist.

6.4 C-V-t Messungen

Die weiterführende Messprozedur mit den angelegten Spannungsstufen ist im unteren Bereich der Abbildung 6.23 für die Solarzelle mit CdS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer dargestellt. An die Proben

wird alternierend 0 V und eine negative Spannung angelegt. Die negative Spannung wird von -0.5 V in 0.5 V-Schritten auf -2 V variiert. Jede Spannungsstufe wird für 10 min gehalten. Die einzelnen Stufen werden zur besseren Beschreibung fortlaufend mit A1 bis A9 bezeichnet.

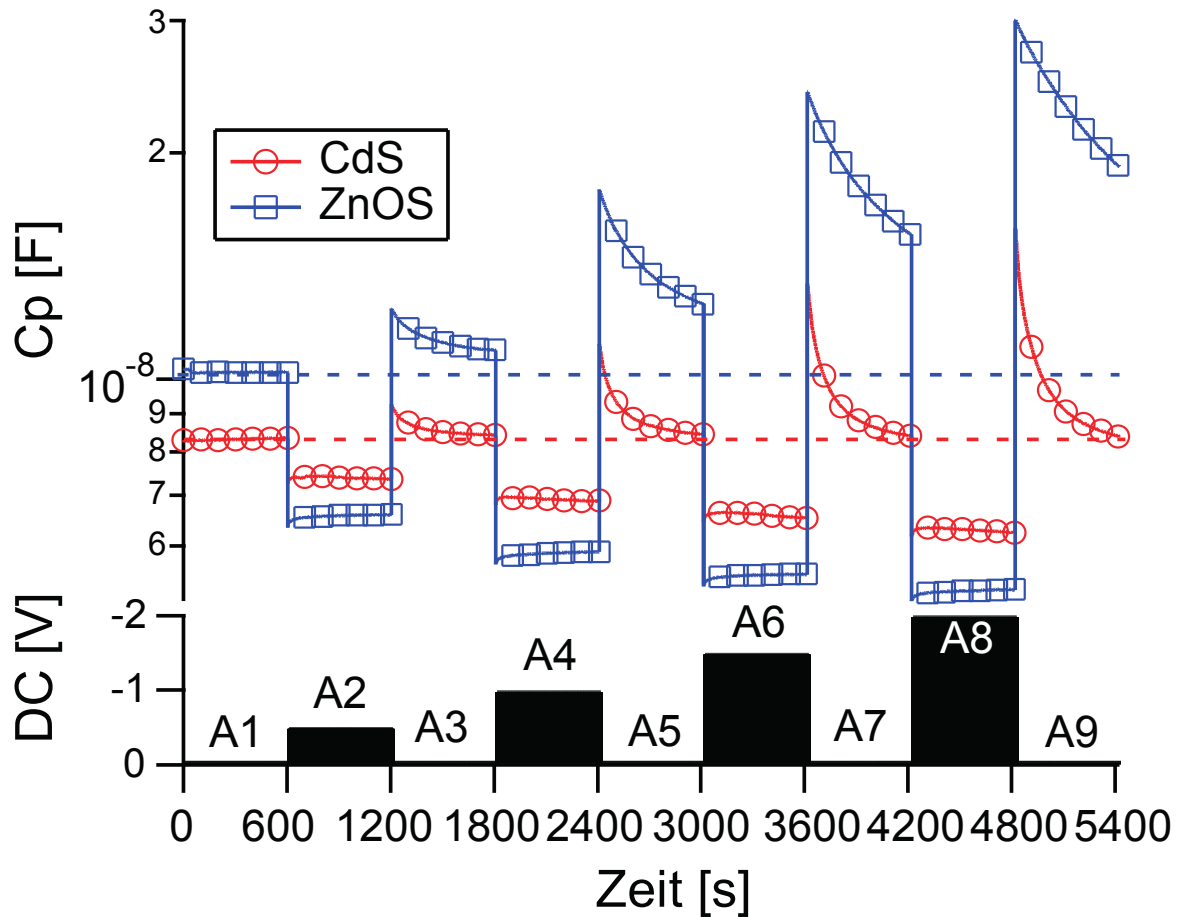


Abbildung 6.23: Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen angelegten Gleichspannungen für die Solarzelle mit CdS Puffer (rote Kreise) und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer (blaue Quadrate) bei einer Messfrequenz von 50 kHz und einer Temperatur von 30 °C. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Kapazitätswert im Gleichgewicht im spannungsfreien Fall für die jeweilige Solarzelle.

Bei der Betrachtung der Kapazitätskurven für die CdS-Zelle fällt zum einen auf, dass die Kapazität bei den 0 V-Schritten nach einer entsprechenden Abklingzeit, die mit zunehmender negativer Vorspannung größer wird, wieder auf ihren Gleichgewichtswert zurückgeht. Hierbei steigt die Kapazität beim Anlegen von 0 V erst rapide an um dann wieder innerhalb von 10 min auf den Wert im relaxierten Zustand zurück zu fallen. Bei angelegter negativer Spannung verringert sich die Kapazität sprunghaft, um dann langsam wieder an zu steigen.

Die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle zeigt qualitativ den gleichen Verlauf wie die CdS-Zelle. Jedoch ist die Kapazität der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle größer als die der CdS-Zelle. Die Zeitkonstanten der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle, mit denen die Kapazität dem Gleichgewichtswert entgegen strebt, sind viel länger als die der CdS-Zelle, so dass das Erreichen des Gleichgewichtswerts mit einer Messzeit von 10 min nicht

detektiert werden kann.

Die Kapazitätstransienten wurden schon von Urbaniak et al. beobachtet, die diesen Effekt der Emission von Löchern zuschreiben [181]. Dem entsprechend zeigt ein negativer Transient beim Anlegen von 0 V das Einfangen von Löchern an [182]. Die Zeitkonstante für diesen Vorgang ist deutlich geringer als für die Relaxation bei 0 V.

Loef et al. interpretieren die Transienten dagegen über ein Einfangen (bei null Volt) und Emittieren (bei negativen Spannungen) von ionischen Ladungsträgern. Dies wird mit dem Argument begründet, dass die erwarteten Zeitkonstanten einen umgekehrten Verlauf zeigen. Für elektronische Ladungsträger sollte das Einfangen und Füllen der Fallen viel schneller gehen als das Emittieren [219, 220].

Das Relaxationsverhalten wurde bereits früher an CIGS-Solarzellen mit CdS Puffern beobachtet [55] und unter der Annahme der Diffusion von Kupfer wie folgt erklärt: Durch das Anlegen einer negativen Vorspannung werden Kupferionen aus der Raumladungszone entfernt, und diese diffundieren in das Innere der Schicht. Dadurch erhöht sich die Dotierung des Halbleiters im Bereich der Grenzfläche. Dieses Verhalten ist konsistent mit dem früher beobachteten Entfernen von Kupfer durch Verschiebung des Fermi-niveaus [78] und mit der beobachteten Erhöhung der Dotierkonzentration an der Grenzfläche nach angelegter Vorspannung (siehe Abbildung 6.22). Nach dem Entfernen der Spannung diffundiert das Kupfer wieder zurück. Zur Überprüfung dieser Theorie werden im nachfolgenden Abschnitt aus den gemessenen Kapazitätstransienten die Diffusionskonstanten bestimmt.

Im Anhang (siehe Abbildung A.11 und A.12) sind die Kapazitätstransienten für die CdS und die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle bei 30 °C, 40 °C und 60 °C gezeigt. Durch eine Erhöhung der Temperatur erhöht sich die Kapazität der jeweiligen Zelle. Mit ansteigender Temperatur werden die Zeitkonstanten für die CdS-Zelle kleiner und die für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle größer.

6.4.1 Kapazitätstransienten

Zur Beschreibung des beobachteten Verhaltens der Kapazität werden die einzelnen Stufen getrennt betrachtet. Hierfür wird die relaxierte Kapazität $C_p(\infty)$ nach einer Zeit von 10 min bestimmt und die Kapazitätsänderung ΔC_p nach Gleichung (6.3).

$$\Delta C_p = C_p(t) - C_p(\infty) \quad (6.3)$$

Die daraus resultierenden Auftragungen sind für die Stufen bei 0 V für die 30 °C Messungen in Abbildung 6.24 rechts für die CdS- und links für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle gezeigt. In der semi-logarithmischen Darstellung sollten die erhaltenen Kurven eine Gerade ergeben. Dies ist in den

gezeigten Graphen für den mittleren Zeitbereich zwischen 50 und 400 s der Fall. Die Stufen mit negativen Spannungen weisen Zeitkonstanten im Bereich von 5-10 s auf. Diese Zeitkonstanten sind zu klein um sie mit einer gestreckten Exponentialfunktion (3.29) sinnvoll anzupassen, da die zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus nur einen Messpunkt pro Sekunde beträgt. Auf eine graphische Darstellung der Auswertung der Zeitkonstanten der negativen Spannungsstufen wird an dieser Stelle verzichtet.

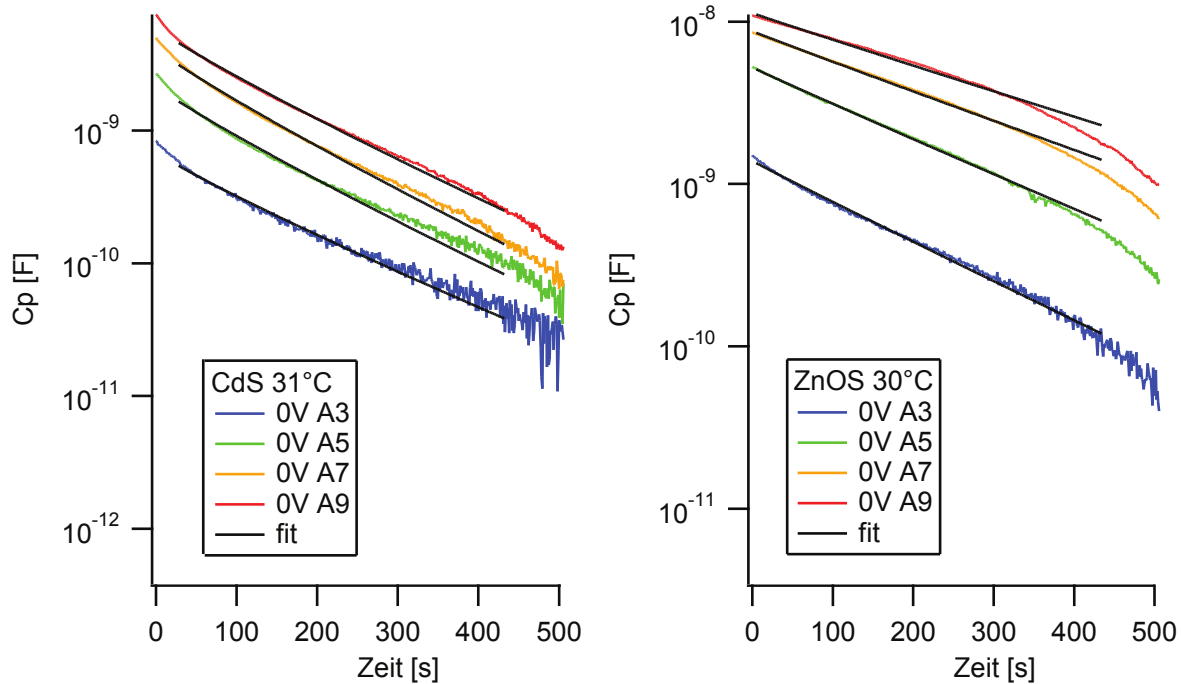


Abbildung 6.24: Anpassung der Messdaten mittels einer gestreckten Exponentialfunktion (3.29) für die spannungsfreien Stufen der CdS- und ZnOS-Zelle bei 30 °C.

Die Anpassungen der Stufen ohne angelegte Spannung wurden mittels der gestreckten Exponentialfunktion aus Gleichung (3.29) durchgeführt. Die erhaltenen Zeitkonstanten für die spannungsfreien Stufen und die abgeschätzten Werte für die Stufen mit angelegter Spannung sind für die Zelle mit CdS Puffer in Tabelle 6.2 aufgelistet. Hierbei zeigen die Zeitkonstanten, die bei null Volt bestimmt wurden keine Änderung mit geänderter Vorspannung, sprich für eine Temperatur sind A3, A5, A7 und A9 nahezu gleich. Des weiteren verringern sich die Zeitkonstanten mit zunehmender Temperatur, für den null Volt Fall. Bei angelegter negativer Spannung zeigen die Zeitkonstanten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung mit der angelegten Spannung und/oder der Temperatur. Die Zeitkonstanten bei null Volt sind um einen Faktor 10 größer als die Zeitkonstanten bei angelegter negativer Spannung.

Für die Zelle mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer sind die Zeitkonstanten in Tabelle 6.3 gezeigt. Diese verhalten sich qualitativ anders als die der CdS Zelle. Die Zeitkonstanten, die bei null Volt angelegter Spannung bestimmt wurden, steigen mit größer werdender negativer Vorspannung an und werden mit steigender Temperatur größer. Die Zeitkonstante bei negativen Spannungen zeigen keinen klaren Trend und sind im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Bereich	30°C	38°C	60°C
A2	-	22	7
A3	96	101	57
A4	9	10	4
A5	84	85	51
A6	10	5	3
A7	86	85	48
A8	11	10	3
A9	90	84	48

Tabelle 6.2: Erhaltenen Zeitkonstanten τ , die für die spannungsfreien Stufen mittels einer gestreckten Exponentialfunktion (3.29) für die Zelle mit CdS Puffer für verschiedene Temperaturen angepasst wurden. Die verwendeten Exponenten β entsprechen den ermittelten P für die Anpassung der C-f Daten mittels LEWM und betragen für 30°C und 38°C 0.9 und 0.94 für 60°C. Für die Stufen mit negativen Spannungen wurde die Zeitkonstante aus der maximalen Zeit, bei der die anfängliche Steigung beobachtet wird, bestimmt. Die Zeitkonstanten sind in Sekunden angegeben.

Bereich	30°C	38°C	60°C
A2	15	4	6
A3	166	167	293
A4	12	6	16
A5	214	233	406
A6	15	6	16
A7	296	333	756
A8	15	5	17
A9	452	475	1071

Tabelle 6.3: Erhaltenen Zeitkonstanten τ , die für die spannungsfreien Stufen mittels einer gestreckten Exponentialfunktion (3.29) für die Zelle mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer für verschiedene Temperaturen angepasst wurden. Die verwendeten Exponenten β entsprechen den ermittelten P für die Anpassung der C-f Daten mittels LEWM und betragen für 30°C und 38°C 0.98 und 1 für 60°C. Für die Stufen mit negativen Spannungen wurde die Zeitkonstante aus der maximalen Zeit, bei der die anfängliche Steigung beobachtet wird, bestimmt. Die Zeitkonstanten sind in Sekunden angegeben.

6.4.2 Interpretation der Zeitkonstanten

Eine Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten ist bei negativen Spannungen nicht klar zu erkennen und resultiert aus den zu kleinen Zeitkonstanten verglichen mit der Messgenauigkeit und dem zu kleinen Temperaturintervall von nur 30 °C. Die Zeitkonstante, die im spannungsfreien Fall bestimmt wurden zeigen für die Zelle mit CdS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer unterschiedliche Abhängigkeiten von der Temperatur.

Mittels Gleichung 3.28 werden aus den bestimmten Zeitkonstanten Diffusionskonstanten errechnet. Hierbei wird eine mittlere Ladungsträgerkonzentration verwendet, die aus den in der Mott-Schottky Auftragung mittels C-V Messungen bestimmten Konzentrationsprofilen erhalten wurde (siehe Anhang A.3 für CdS und A.4 für $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$). Die Diffusionskonstante liegt im Fall der negativen Spannungsstufen für die CdS-Zelle zwischen $1.5 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ und $2 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$, für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle zwischen $2.5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ und $3.5 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$. Im Fall der Spannungsstufen ohne angelegte Spannung sind die Zeitkonstanten für die Zelle mit CdS Puffer um einen Faktor 15 und für Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer um einen Faktor 20 größer und somit die Diffusionskonstanten um diesen Faktor kleiner. In der Literatur sind die Diffusionskonstanten bei Temperaturen von 500°C mit $1 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ angegeben [35–39]. Schulmeyer hat die Diffusionskonstante mittels Kapazitätsmessungen nach negativen Vorspannungen für Zellen mit CdS-

Pfuffer auf $6 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur bestimmt [55]. Dieser Wert ist ca. um den Faktor 30 Größer als der hier bestimmte Wert.

Die Diffusionskonstante bleibt für die verschiedenen negativen Spannungen konstant und ändern sich kaum mit steigender Temperatur. Die nicht beobachtete Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante ist auf deren relativ geringe Änderung bei einer Temperaturänderung von 30°C und dem relativ hohen Fehler bei der Bestimmung der Diffusionskonstante zurück zu führen.

Obwohl es sich bei den gezeigten Werten um Eigenschaften des CIGS-Absorbers handelt unterscheiden sich diese durch das Aufbringen unterschiedlicher Puffermaterialien. Dies kann zum Beispiel mit der Eindiffusion von Zink im Falle vom $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer erklärt werden. Hierdurch würde eine n-Dotierung entstehen, die der intrinsischen p-Dotierung des CIGS-Absorbers entgegen wirken würde. Damit sollten die Mott-Schottky Auftragungen der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle eine geringere Ladungsträgerdichte aufweisen als die CdS-Zelle. Dies ist nicht der Fall und die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle weist die höhere Ladungsträgerkonzentration auf, was für eine stärkere p-Dotierung im Absorbermaterial spricht. Eine leicht höhere p-Dotierung der $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle im Vergleich zur CdS-Zelle, kann aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen im chemischen Bad entstanden sein. Durch die um 15°C höhere Temperatur und die doppelt so lange Abscheidungsdauer kann mehr Natrium aus dem Glassubstrat in die Absorberschicht gelangen.

6.5 Trennung von Light Soaking und Kapazitätstransienten

In der Literatur wurden die Effekte des Light Soaking und des Reverse Bias Effekt zusammen an den gleichen Proben beobachtet. Es wurde deshalb auch versucht die beiden Effekte mit einem Modell zu beschreiben. Untersuchungen von Botros [93] haben jedoch gezeigt, dass bei CIGS Solarzellen mit $\text{RF-ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffern kein Light Soaking auftritt. An diesen Proben wurden Impedanzmessungen durchgeführt, welche in den zeitabhängigen Messungen deutliche Transienten gezeigt haben. Somit konnten die Effekte des Light Soaking und der Kapazitätstransienten unabhängig voneinander beobachtet werden, was darauf hin deutet, dass beide Effekte unabhängig voneinander zu betrachten sind und somit auch mittels verschiedener Modelle erklärbar sind.

6.6 Vergleich der Kapazitätsmessungen mit SCAPS Berechnungen

Zur Überprüfung des mittels SCAPS simulierten Banddiagramm für die CIGS-Solarzelle mit CBD-CdS und CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Puffer wurden zusätzlich zu dem Banddiagramm C-f, C-V und IV-Kurven berechnet. Die erhaltenen Daten werden in diesem Abschnitt mit den entsprechenden Messungen an realen Zellen verglichen.

In Abbildung 6.25 ist das C-f Verhalten der mittels SCAPS simulierten und der gemessenen Solarzellen mit CBD-CdS und CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer gegenüber gestellt. Die CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle zeigt eine gute Übereinstimmung beider Werte. Hierbei sind die gemessenen Werte um 10 nF größer als die simulierten. Bei der CBD-CdS-Zelle stimmt zwar der qualitative Verlauf der beiden Kurven gut überein. Die simulierte Kurve liegt aber 50 nF über der gemessenen. Die Überschätzung der Kapazität in SCAPS kann auf eine zu hohen Dielektrizitätskonstante oder auf eine zu geringe Weite der Raumladungszone im CIGS zurück geführt werden.

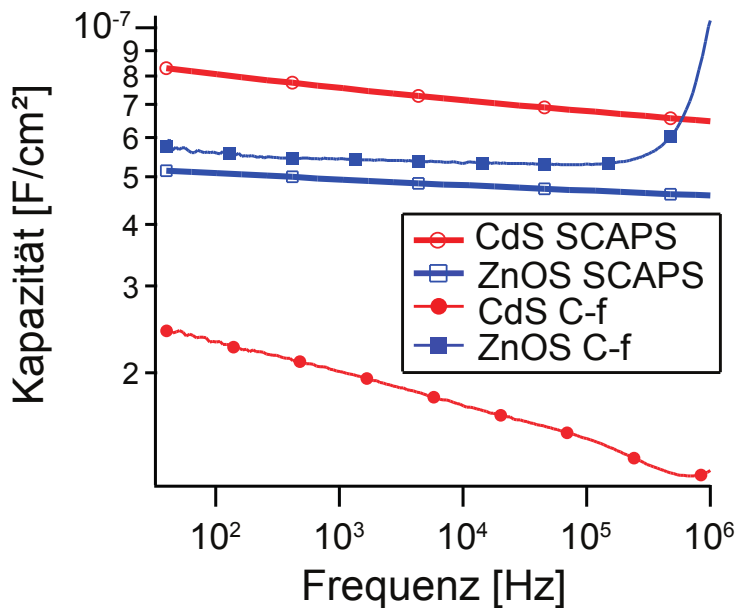


Abbildung 6.25: Vergleich der gemessenen C-f Kurve für die CdS- und die ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle mit der mittels SCAPS berechneten C-f Kurve. Zur Bestimmung der Kapazität für die mittels Impedanzspektroskopie gemessenen Zellen wurde ein Ersatzschaltbild mit einem parallelen RC-Glied verwendet.

In Abbildung 6.26 sind die Verteilungen der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des Abstandes x von der Grenzfläche CIGS/Puffer für die gemessenen und die simulierten Daten gegenüber gestellt. Es wird deutlich, dass es bei einer gleichen mittleren Ladungsträgerkonzentration bei den simulierten Messungen zu einer deutlich geringeren Ausdehnung der Raumladungszone kommt. Der Effekt von Defekten als Ladungsträgerfallen wurde bei der Simulation mittels SCAPS komplett vernachlässigt und könnte für die relativ geringe Ausdehnung der Raumladungszone bei der Bestimmung mittels SCAPS im Vergleich zu den gemessenen Daten verantwortlich sein. Der Vergleich der IV-Daten in Abbildung 6.27 zeigt, dass die gemessenen Daten für die Zelle mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer besser mit den simulierten Daten überein stimmt als dies bei der Zelle mit CdS Puffer der Fall ist. Hierbei werden die offene Klemmenspannung und die Kurzschlussstromdichte im SCAPS überschätzt (siehe Tabelle A.5 im Anhang).

Abbildung 6.26: Vergleich der aus der gemessenen C-V bestimmten Ladungsträgerkonzentration für die CdS- und die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle mit über SCAPS bestimmten Ladungsträgerkonzentrationen.

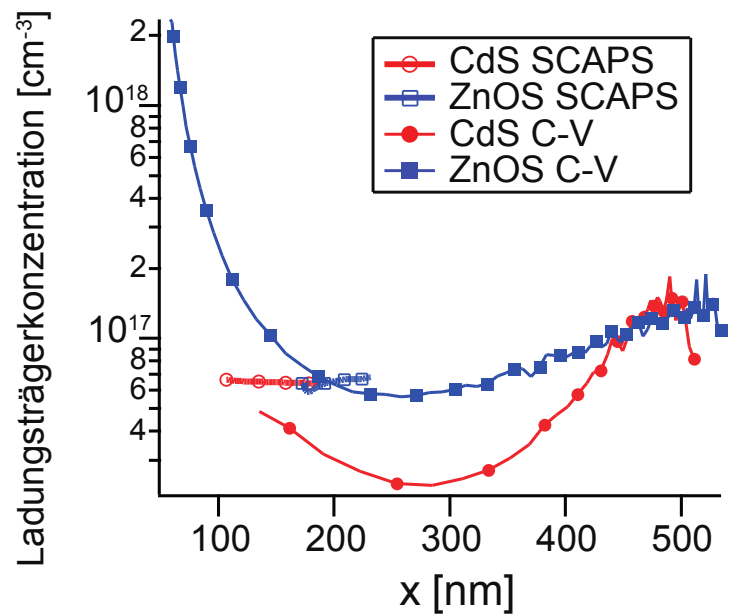
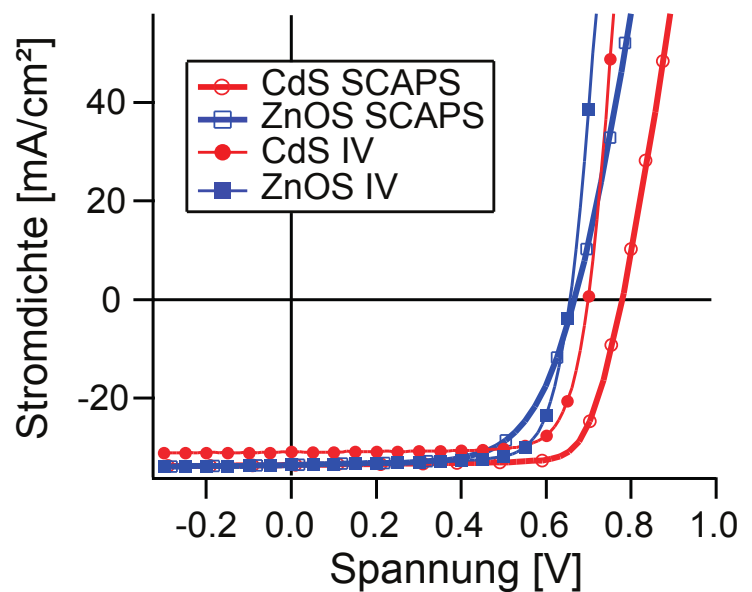


Abbildung 6.27: Vergleich der mittels SCAPS berechneten IV-Kennlinien mit den an Zellen mit CdS- und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern gemessenen Kennlinien.



7 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

7.1 Zusammenfassung

Kommerzielle CIGS Solarzellen besitzen eine CdS Pufferschicht, die eine zu geringe Bandlücke aufweist um im gesamten verwendeten Spektralbereich transparent zu sein. Hierdurch ist der Wirkungsgrad der Solarzelle limitiert. Durch Verwendung eines Puffermaterials wie $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, das eine höhere Bandlücke als CdS hat, kann der Kurzschlussstrom der Solarzelle erhöht werden. Jedoch erreichen die Solarzellen mit $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer nicht die Leerlaufspannungen der Zellen mit CdS Puffer.

Die elektronischen Kenndaten einer Solarzelle hängen stark von der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffermaterial ab. Diese definieren den Ladungsträgertransport in den Bändern und den Spannungsabfall über die Bandlücke, die sogenannte Diffusionsspannung. Diese Parameter sind direkt mit dem Kurzschlussstrom und der Leerlaufspannung der Solarzelle verknüpft.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden innerhalb des Netzwerkprojektes *GRACIS: Gradienten in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Dünnschichtsolarzellen* die Grenzflächeneigenschaften zwischen dem CIGS Absorber und den verschiedenen Puffermaterialien (CdS und ZnOS) bestimmt. Die Grenzflächen wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) präpariert und an der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Oberflächenforschung mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie untersucht. Zur Grenzflächenanalyse wurden sowohl Experimente mit steigender Schichtdicke, als auch mit sich verringernder Schichtdicke über Schichtabtrag durch Sputtern durchgeführt. Um diese Ergebnisse mit den elektrischen Eigenschaften der Solarzellen zu vergleichen, wurden außerdem Impedanzmessungen an kompletten Zellen durchgeführt, die ebenfalls am ZSW hergestellt wurden.

Die Grenzflächeneigenschaften zwischen CIGS und CdS sind in der Literatur vielfach beschrieben und dienen in dieser Arbeit als Vergleichswert zu den Grenzflächeneigenschaften von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ auf CIGS. Bei $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ ist aus der Literatur eine theoretische Abhängigkeit der Bandkanten von der Schwefelkonzentration bekannt [119], die für gesputterte und durch atomic layer deposition hergestellte Pufferschichten bereits experimentell bestätigt wurde.

Typischerweise werden die Pufferschichten mittels chemischer Badabscheidung (CBD) hergestellt. Diese Depositionsmethode lässt sich nicht unter Ultra-Hochvakuum (UHV) verwenden und ist somit nicht ohne Lagerung an Luft mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zu untersuchen. Dementsprechend wurden die bisherigen Untersuchungen an CdS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffern durchgeführt, die mittels ALD und Sputterdeposition hergestellt wur-

den. Insbesondere CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} nimmt hier eine Sonderstellung ein, da bei der chemischen Badabscheidung neben einer Zn(O,S) Mischphase auch Zn(OH)₂ entsteht. Die Grenzflächeneigenschaften des CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffers sind in der Literatur nahezu nicht untersucht worden.

7.1.1 XPS

Die Untersuchung von an Luft gelagerten Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist nicht ohne Weiteres möglich. Deshalb wurden die Bindungsenergien von an Luft gelagerten Proben mit im UHV hergestellten Proben verglichen. Dabei ergab sich kein Unterschied zwischen den verschiedenen Proben. Somit konnte eine direkte Messung von an Luft gelagerten Proben durchgeführt werden. Alternativ wurden mittels Argonionen die obersten Schichten der Proben abgetragen. Die mit Ar Ionen abgetragenen Proben zeigen nach dem Abtrag ein höheres Fermi-niveau als unbehandelte Proben. Dies deutet auf die Erzeugung von positiv geladenen Defekten wie z.B. V_{Se} durch die Behandlung hin.

Aus der Literatur ist bekannt, dass CIGS Schichten für Anwendungen als Absorbermaterial in Solarzellen, die insgesamt mit einem understöchiometrischen Cu-Anteil hergestellt werden, eine deutlich an Kupfer verarmte Oberfläche mit einer Typinversion aufweisen [123]. Diese Beobachtung konnte an den in dieser Arbeit untersuchten Schichten durch XPS Tiefenprofile unbeschichteter CIGS Substrate bestätigt werden. Die Zusammensetzung der CIGS-Oberfläche ändert sich jedoch nach der Deposition der Pufferschichten sowohl für CBD-CdS als auch für CBD-ZnOS hin zu einer Cu-reicheren Zusammensetzung (siehe Kapitel 5.4). In Einklang mit einer Erhöhung des Cu-Gehalts ist eine geringere Bandverbiegung an der CIGS Oberfläche und damit eine niedrigere Position des Fermi-Niveaus im CIGS nahe der Grenzfläche. Dies lässt sich gut mit der bekanntermaßen hohen Mobilität des Cu in CIGS erklären [52, 221]

Aus der Analyse der Bindungsenergien folgt, dass die CIGS Oberflächen nach der chemischen Badabscheidung keine Typinversion mehr aufweisen. Das heißt das Fermi-Niveau an der Oberfläche des CIGS befindet sich in der Nähe des Valenzbandes, was einer p-Dotierung entspricht. Somit gibt es keinen Homoübergang im CIGS zwischen p- und n-Typ CIGS, da bei der Deposition von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} kein n-Typ CIGS entsteht. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Ergebnissen aus Arbeiten an reinem CIGS, bei denen eine Typinversion beobachtet wurde [123]. Dies steht möglicherweise in Zusammenhang mit den besseren Wirkungsgraden, die mit Solarzellen erzielt werden, welche mit im CBD Verfahren hergestellte Pufferschichten versehen sind [65, 82]. Ein Zusammenhang zwischen dem Cu Gehalt an der CIGS Oberfläche und dem Wirkungsgrad der Solarzellen wird auch durch die Temperaturbehandlung der Proben mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer nahegelegt. Hier wurde in XPS-Sputtertiefenprofilen eine deutliche Erhöhung des Cu Gehalts nach dem Heizschritt, durch den auch der Wirkungsgrad deutlich erhöht wird, beobachtet.

Neben einer Änderung des Cu-Gehalts scheint auch der Galliumgehalt nach der CBD Abscheidung von Zn(O,S) im grenzflächennahen Bereich des CIGS Absorbers signifikant erhöht zu sein. Inwiefern die Änderung des Ga-Gehalts entscheidend für den Wirkungsgrad ist, ist jedoch fraglich. Durch nachträgliches Heizen von CIGS Solarzellen mit CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffern sinkt der Galliumgehalt der CIGS-Schicht an der Grenzfläche zum Puffer auf den Wert im CIGS an der CIGS/CdS Grenzfläche ab. Die aus dem erhöhten Galliumgehalt resultierende Vergrößerung der Bandlücke ist insgesamt eher gering und sollte keinen Einfluss auf die Solarzelleneigenschaften haben. Die Änderungen des Ga-Gehalts sind insofern bemerkenswert, als die CBD Abscheidung bei Temperaturen unter 100°C erfolgt. Eine Mobilität des Gallium bei diesen Temperaturen wird nicht erwartet.

Die verbesserten Eigenschaften der Solarzellen mit geheizten ZnO_{0.4}S_{0.6}-Pufferschichten sind teilweise auf eine beobachtete Änderung der Bandanpassung zurück zu führen, wie die Sputtertiefenprofile (Abb. 5.33) nahelegen. Die Änderung steht im Zusammenhang mit der niedrigeren Lage des Fermi-Niveaus im CIGS bzw mit dem geringen Abstand der Valenzbänder von CIGS und ZnO_{0.4}S_{0.6}. In Folge kommt es bei der Grenzflächenbildung mit ZnO_{0.4}S_{0.6} im geheizten Fall zu einem kleineren Leitungsbandversatz zwischen CIGS und ZnO_{0.4}S_{0.6} als im ungeheizten Fall. Die Bandanpassung der geheizten Grenzfläche entspricht der theoretischen Erwartung. Der Leitungsbandversatz entspricht einem kleinen Spike, der durch thermisch aktiviertes Tunneln überwunden werden kann, im Gegensatz zum großen Spike im ungeheizten Fall, der als eine Barriere für den Elektronentransport wirkt. Im Fall der ungeheizten Probe ist die Barriere im Leitungsband aufgrund der unvollständigen Bedeckung der ZnO_{0.4}S_{0.6} Schicht nicht geschlossen (siehe Abbildung 5.20), was zwar zu funktionsfähigen Solarzellen aber mit unterdurchschnittlichen Wirkungsgraden führt.

Eine Bestimmung des SSO Verhältnisses (S/S+O), welches für die Bandanpassung wesentlich ist, von an Luft gelagerten ZnO_{1-x}S_x Puffern kann über eine quantitative Analyse der XPS Daten nicht durchgeführt werden, da bei der Sauerstoffemission die Komponenten des ZnO_{1-x}S_x mit der Emission der Adsorbate aus der Luft und von oberflächlicher Oxidation überlagern. Es wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung der ZnO_{1-x}S_x-Puffer mit Hilfe des Auger Parameters auch von an Luft gelagerten Proben bestimmt werden kann. Es wurde festgestellt, dass die CBD-Proben ein mehr oder weniger konstantes SSO Verhältnis besitzen (siehe Abbildung 5.7). Im Gegensatz dazu kann bei reaktiv gesputterten Zn(O,S) Pufferschichten das SSO Verhältnis je nach Sauerstoffgehalt im Sputtergas eingestellt werden kann.

Zur Bestimmung der Bandanpassung stehen das in der Literatur bevorzugte Grenzflächenexperiment mit schrittweiser Deposition des Kontaktmaterials und das Sputtertiefenprofil zur Verfügung. Hierbei wurden bereits bei anderen Materialien wie CdTe systematische Untersuchungen zur Vergleichbarkeit der beiden Methoden durchgeführt. Zu Grenzflächen mit CIGS gibt es nur einzelne Arbeiten zur CIGS/CdS Grenzfläche. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Sputtertiefenprofile Bandanpassungen an CIGS/Puffer Grenzflächen ermittelt, die gut mit den

Ergebnissen aus Grenzflächenexperimenten überein stimmen (siehe Tabelle 5.12). Des Weiteren konnten mit dem Sputtertiefenprofil zusätzliche Informationen aus der Oberfläche des CIGS Absorbers, wie der Galliumgehalt an der Grenzfläche zwischen CIGS und Puffer, detektiert werden.

Die Bandanpassungen für das Valenz- und Leitungsband zwischen dem CIGS Absorber und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ sind aus theoretischen Arbeiten von Persson et al. bekannt und identifizieren eine optimale Bandanpassung mit einem kleinen Spike im Leitungsband zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ für $x \approx 0.6$ (siehe Abbildung 5.35). Die genaue Zusammensetzung von CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern ist aus der Literatur nicht bekannt, da eine exakte Bestimmung der Schichtzusammensetzung bei $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern, die in Solarzellen eingesetzt werden über Methoden wie Transmissionsmessungen und Röntgendiffraktometrie bei dünnen Schichten kein zuverlässiges Ergebnis erzielt. Um die Zusammensetzung in dünnen Schichten zu bestimmen, stellt die Röntgenphotoelektronen Spektroskopie die Methode der Wahl dar. Bei einer Lagerung der Proben an Luft kommt es zur Adsorption von Hydroxiden an der Schichtoberfläche. Diese Hydroxide können im Fall von CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ nicht von Hydroxiden im CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ unterschieden werden. Es wurde mit Hilfe des Vergleichs von Auger Parametern von CBD- und RF-Schichten (ohne Hydroxidspezies) gezeigt, dass sich die Zusammensetzung von $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$, auch bei Proben, die an Luft gelagert wurden, erfolgreich bestimmen lässt. Diese Arbeit hat gezeigt, dass die Anwesenheit der Hydroxidspezies keinen Einfluss auf die Bandanpassung hat und sich diese wie für $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ theoretisch erwartet verhält. Der Einfluss der Hydroxidspezies im CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer auf die Bandanpassung ist in der Literatur noch nicht untersucht worden.

Das Banddiagramm für CIGS-Zellen mit CdS Puffer ist in der Literatur ausführlich beschrieben und vielfach verwendet. Es zeigt einen kleinen Spike im Leitungsbandminimum zwischen CIGS und CdS und ein kleines cliff zwischen CdS Puffer und ZnO Fensterschicht. Das Banddiagramm von Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Fenster weist dagegen zwei spikes auf, der zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ und zwischen $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ liegt (siehe Abbildung 7.1). Damit ist der optimale Leitungsbandversatz an der Grenzfläche CIGS/ $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ auf engen Bereich festgelegt, da zu kleiner Wert des Leitungsbandversatzes zu einem zu großen Versatz zwischen $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ führen würde und ein zu großer Wert für den Leitungsbandversatz zu einem zu großen Versatz zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$.

Ein weiterer wichtiger Einfluss auf den Ladungsträgertransport haben die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Schichten, da sie ebenfalls den Verlauf der Bänder beeinflussen. Durch den nicht waagerechten Verlauf der Bänder in den Puffermaterialien, verringert sich die effektive Barrierendicke der Puffermaterialien. Hierdurch wird das thermionische Tunneln [222] der Elektronen durch den Spike im Leitungsbandminimum zwischen CIGS und Puffermaterial erleichtert und die Effektivität der Barriere reduziert (siehe Kapitel 5.7.3). Dies kann dazu beitragen, dass sich der Kurzschlussstrom und die Leerlaufspannung in der Solarzelle erhöhen.

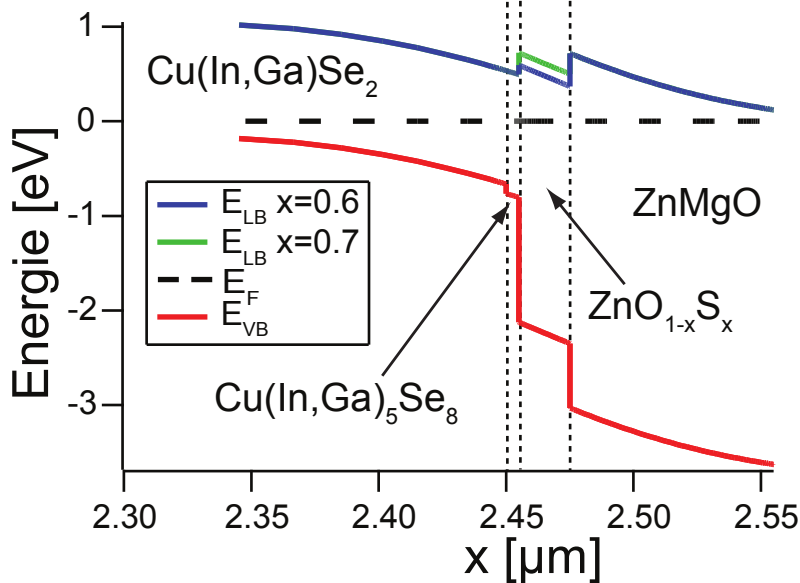


Abbildung 7.1: Ausschnitt des mittels SCAPS erstellten Banddiagramms für eine CIGS/ $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ / $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Solarzelle für den Fall $x=0.6$ und $x=0.7$. Auf die Darstellung des Rückkontaktes wurde verzichtet.

7.1.2 Impedanz

Die Auswertung der Impedanzmessungen hat gezeigt, dass die Interpretation des gemessenen Real- und Imaginärteils der Impedanz nicht trivial ist. Im Fall der C-V und C-V-t Messungen, bei denen nur bei einer konstanten Frequenz gemessen wird, werden zur Ermittlung der Kapazität der Zellen bereits Annahmen gemacht, die aufgrund der Messprozedur zu einer um den Faktor 2 abweichenden Kapazität führen. Nichts desto trotz können die erhaltenen Werte verwendet werden, um etwas über die Eigenschaften der Solarzelle zu lernen.

Ein Vergleich zwischen den zwei verschiedenen Frontkontakten ZnO und Gold hat gezeigt, dass sich die Proben für beide Kontaktarten wie Dioden verhalten. Das ZnO bildet mit dem CdS einen ohm'schen Kontakt und das CIGS mit dem CdS eine pn-Diode. Gold auf CdS formt einen Schottky-Kontakt und somit eine Schottky-Diode. Auch aufgrund der Messungen des Fermi-niveaus nach Abscheidung der Pufferschicht kann gefolgert werden, dass der pn-Kontakt in der CIGS-Solarzelle letztendlich zwischen CIGS und dem hochdotierten ZnO Fenstermaterial gebildet wird. Die Pufferschicht trägt einen Teil der Bandverbiegung. Dies hat zur Folge dass das Fermi-niveau an der CIGS/Puffer Grenzfläche tiefer in der Bandlücke des CIGS liegt als ohne Pufferschicht. Da ein zu hohes Fermi-niveau zu einer Cu-Verarmung führt, trägt die Pufferschicht zur chemischen Stabilisierung der CIGS Oberfläche bei.

Mit Hilfe der Mott-Schottky Auswertung wird in der Literatur die Diffusionsspannung und das Ladungsträgerprofil der Solarzelle bestimmt. In dieser Arbeit konnte für die unterschiedlichen Puffermaterialien kein sinnvoller Wert für die Diffusionsspannung ermittelt werden. Dies resultiert aus den drei Bereichen mit unterschiedlichen Steigungen im Mott-Schottky Plot, was in der Literatur bereits bekannt ist. Die drei Bereiche wiederum resultieren aus der Ladungsträgerverteilung in der Raumladungszone des CIGS, die eine sogenannte „U-Form“ besitzt und durch den

Galliumgradient hervorgerufen werden könnte. Die Ladungsträgerkonzentrationen sind in den Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer an der Grenzfläche CIGS/Puffer größer als in Zellen mit CdS Puffer. Die höhere Ladungsträgerkonzentration korreliert mit niedrigeren Fermi-niveau, welche in den XPS Messungen beobachtet wurde.

Die höhere Dotierung bei den Zellen mit CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern im Vergleich zu denen mit CBD-CdS Puffern könnte in Zusammenhang mit der in der XPS beobachteten höheren Na Konzentration stehen. Ein Zusammenhang zwischen Dotierung und Na-Konzentration wird in der Literatur berichtet [217]. Diese Zusammenhänge wurden in dieser Arbeit jedoch nicht ausführlicher untersucht. Weiterhin wurden in dieser Arbeit Kapazitätstransienten beobachtet, die bereits von Schulmeyer für Zellen mit CdS Puffer bekannt sind. Diese Kapazitätstransienten werden auf eine Diffusion von Kupfer zurück geführt: Durch das Anlegen einer negativen Vorspannung werden Kupferionen aus der Raumladungszone entfernt, und diese diffundieren in das Innere der Schicht. Dadurch erhöht sich die Dotierung des Halbleiters im Bereich der Grenzfläche. Dieses Verhalten ist konsistent mit dem beobachteten Entfernen von Kupfer durch Verschiebung des Fermi-niveaus [78] und mit der beobachteten Erhöhung der Dotierkonzentration an der Grenzfläche nach angelegter negativer Vorspannung (siehe Abbildung 6.22). Nach dem Entfernen der Spannung diffundiert das Kupfer wieder zurück.

Mit Hilfe der in dieser Arbeit verwendeten Interpretation der Kapazitätstransienten konnten physikalisch sinnvolle Werte für die Diffusionskonstanten bestimmt werden. Hierbei sind die Diffusionskonstanten um eine Größenordnung kleiner als die von Schulmeyer bestimmten Werte [55]. In dieser Arbeit wurde zusätzlich der Einfluss der Temperatur auf die Transienten, sowie Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer betrachtet. Die beobachteten Kapazitätstransienten besitzen bei Zellen mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer höhere Zeitkonstanten als bei Zellen mit CdS Puffer. Dies weist auf einen Einfluss des Puffermaterials hin, der aber nicht näher untersucht wurde.

Ein weitere Beobachtung, die auf die Diffusion von Kupfer hin weist, sind die von Pohl et al. [52, 221] berechneten, relativ kleinen Migrationsbarrieren von interstitiellem Kupfer Cu_i und Kupferleerstellen V_{Cu} . Aufgrund der kleinen Migrationsbarrieren, sind die beiden Kupferspezies extrem mobil und können zum Beispiel durch die Existenz eines elektrischen Feldes, das wegen der Raumladungszone im CIGS herrscht, bewegt werden und so eine Diffusion von Kupfer als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen.

Zur Überprüfung der über XPS und Impedanzmessungen bestimmten Parametern, wie der Bandanpassung, der Kapazität der Solarzelle, der Ladungsträgerdichte, der IV-Kennlinie und den daraus resultierenden Banddiagrammen für die Solarzellen, wurden die Solarzellen mittels SCAPS simuliert. Dies ergab eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen C-f, C-V und I-V Kurven (siehe Kapitel 6.6). Hierbei wird der qualitative Verlauf der Messkurven gut mittels SCAPS beschrieben. Quantitativ weichen die SCAPS Simulationen für die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ -Zelle nicht so stark von den Messergebnissen ab, wie die für die CdS-Zelle.

7.2 Ausblick

Die Proben, die mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie als auch mit Impedanzmessungen untersucht wurden, wurden exakt so präpariert, wie die kommerziellen Solarzellen. Hieraus ergibt sich eine hohe Komplexität an empirisch optimierten Prozessparametern, deren Einfluss auf die einzelnen Eigenschaften der Solarzellen noch wenig verstanden ist. Eine systematische Untersuchung der Änderung der Prozessparameter auf die Grenzflächeneigenschaften war also nicht möglich. Zusätzlich gibt die hohe Anzahl an atomaren Spezies an der Grenzfläche zwischen Absorber- und Puffermaterial eine unüberschaubare Menge an Diffusionspartnern für Grenzflächenreaktionen, die aufgrund der Rauigkeit der Grenzfläche in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden konnte. Bei Verwendung nahezu glatter Grenzflächen könnten somit in weiterführenden Experimenten die Grenzflächenreaktionen ausführlicher untersucht werden.

Die möglichen Auswirkungen des Natriums auf die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Zelle wurden im Rahmen dieser Arbeit nur angeschnitten und bedürfen weiterer grundlegender Erforschung im Hinblick auf den Einfluss auf die $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Schicht. Zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Zelleigenschaften mit CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer wird vorgeschlagen eine Natriumbarriere bzw. ein natriumfreies Substrat zu verwenden und den Natriumgehalt im CIGS und dem Puffer mit einer unabhängig gesteuerten Natriumquelle einzustellen.

Das $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffermaterial zeigt viel versprechende Eigenschaften und führt in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu einer optimalen Bandanpassung zwischen CIGS und $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$.

Des Weiteren zeigen Solarzellen mit RF- $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffern keinerlei Light Soaking Effekte. Bei Einstellung der gleichen Zusammensetzung von CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ und RF- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffern können somit Unterschiede in den Zellen erforscht werden, um damit die Effekte des Light Soakings besser zu verstehen.

Eine alternative Abscheideroute für CBD- $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$, die von Hariskos et al. [198] gefunden wurde, zeigt viel versprechende Ergebnisse bezüglich einer verringerten Depositionszeit. Die Eigenschaften dieser „neuen“ CBD-Schichten und deren Einflüsse auf die Eigenschaften der Solarzelle sind noch weitgehend unbekannt und benötigen weiterführende Erforschung.

Ein großes Problem der CIGS Solarzelle ist ihre zu kleine Leerlaufspannung. Die Leerlaufspannung ist abhängig von der Bandlücke des CIGS Absorbers und somit von dessen Galliumgehalt. Jedoch zeigen die Untersuchungen in der Literatur eine Sättigung der Leerlaufspannung mit ansteigendem Galliumgehalt. Diese Sättigung könnte auf die Bandanpassung an der Grenzfläche zwischen CIGS Absorber und CdS Puffer zurück zu führen sein, da das Leitungsbandminium im CIGS mit höherem Galliumgehalt ansteigt, während das Leitungsbandminium des CdS Puffers konstant bleibt. Somit bildet sich mit steigendem Galliumgehalt in weniger geeigneter Leitungsbandversatz aus, welcher durch die richtige Wahl des Schwefelgehalts vom $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ Puffer zum gewünschten Leitungsbandversatz geändert werden könnte.

UHV Grenzflächenexperimente an CIGS/CdS Grenzflächen wurden in der Literatur ausführlich behandelt. Der Einfluss des chemischen Bad Prozesses auf die Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer wurde jedoch bis dato nur für CdS und nicht für CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} untersucht. Die Grenzflächenexperimente haben gezeigt, dass der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer eine nahezu optimale Zusammensetzung besitzt, um mit dem verwendeten CIGS-Absorber eine Grenzfläche zu bilden, die für Solarzellen äußerst geeignet ist. Weiterhin ergaben die Grenzflächenexperimente von CIGS/ZnO_{1-x}S_x in Kombination mit SCAPS Simulationen einen optimalen Bereich für den Schwefelgehalt im ZnO_{1-x}S_x Puffer, um eine für Solarzellen optimale Bandanpassung mit dem CIGS zu erreichen. Jedoch ist eine Erhöhung des Galliumgehaltes im CIGS und die daraus resultierende höhere Bandlücke angestrebt, was eine Anpassung der Bandanpassung des ZnO_{1-x}S_x zum CIGS erfordert und durch die Änderung des Schwefelgehaltes eventuell möglich ist.

Die Grenzfläche Absorber/Puffer wurde in dieser Arbeit intensiv untersucht, aber wie das Banddiagramm von CIGS Solarzellen mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer zeigt, spielt auch die Grenzfläche zwischen dem Puffer und dem i-ZnO bzw. Zn_{1-x}Mg_xO eine wichtige Rolle für den Ladungsträgertransport. Die Bandanpassung zwischen CBD-CdS und i-ZnO ist hinsichtlich des Fermi-Level Pinnings noch nicht vollständig verstanden und bedarf weiterer Forschung um ihren Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzelle offen zu legen. Bei mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestelltem CdS wurde das Fermi-Level Pinning zwischen CdS und ZnO bereits von Säuberlich et al. [223] untersucht. Gleiches gilt für die Grenzfläche ZnO_{1-x}S_x/Zn_{1-x}Mg_xO im alternativen Puffersystem.

Eine direkte Messung der Bandlücke von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, was den Einfluss der Hydroxidspezies auf die Bandlücke und auf das Leitungsbandminimum offen lässt.

Die Betrachtung anderer Parameter wie Gitterfehlانpassung an den Grenzflächen und damit verknüpfte Defektbildung wurde in dieser Arbeit größtenteils vernachlässigt und bedarf weiterer systematischer Untersuchungen. Die Substitution von Schwefel durch Sauerstoff führt zu einer kleineren Gitterkonstante des ZnO_{1-x}S_x. Gleichzeitig verringert sich mit steigendem Galliumgehalt die Gitterkonstante von Cu(In,Ga)Se₂. Beide Effekte führen zu einer optimalen Zusammensetzung der beiden Kontaktmaterialien, bei der die Gitterfehlانpassung minimiert ist. Um eine möglichst geringe Konzentration an Grenzflächeneffekten zu erzeugen sollte die Gitterfehlانpassung minimiert werden. Somit ergibt sich ein neuer Ansatz um die Effizienz der Solarzelle zu optimieren.

In dieser Arbeit wurden die Impedanzmessungen nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich durchgeführt. Durch Messungen bei tiefen Temperaturen könnte der Mechanismus der Transienten besser verstanden werden und so der Ursprung der Transienten bestimmt werden.

7.3 Fazit

CIGS Dünnschichtsolarzellen werden bereits heute industriell in größerem Umfang eingesetzt. Die Erhöhung des Wirkungsgrades, eine Erhöhung der Prozessstabilität und eine Reduktion der Herstellungszeiten sind heute zentrale Gegenstände der Forschungen und Entwicklungen auf diesem Gebiet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden detaillierte Untersuchungen zu den Eigenschaften von Grenzflächen zwischen CIGS und verschiedenen Pufferschichten für CIGS Dünnschichtsolarzellen durchgeführt. Diese Grenzflächen sind anerkanntermaßen von entscheidender Bedeutung für die erreichten Wirkungsgrade. Die Abscheidung der Pufferschichten ist vergleichsweise langsam, da sie heute vorwiegend aus einem chemischen Bad erfolgt. Die Verwendung anderer Prozesse liefert jedoch entweder geringerer Wirkungsgrade oder geringere Prozessstabilität. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass detaillierte Erkenntnisse zu Grenzflächen mit CBD-Puffern erreicht werden können, ohne dass dabei auf eine aufwändige in-situ Präparation erforderlich ist. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Bandanpassung eine sehr robuste Größe ist, die sich direkt über die Zusammensetzung der Pufferschicht einstellen lässt. Die Besonderheiten der CBD-Abscheidung der Pufferschichten liegen vermutlich weniger in einer spezifischen Einstellung der Bandanpassung, als vielmehr in der Modifizierung der CIGS Absorberschicht durch den CBD-Prozess. Hierbei scheint insbesondere die Einstellung des Cu-Gehalts an der CIGS Oberfläche sowie die damit verbundene Abwesenheit einer Bandverbiegung an der CIGS Oberfläche nach der Abscheidung der Pufferschicht von Bedeutung zu sein. Aufgrund der Komplexität der Grenzfläche mit den vielen beteiligten Elementen die teilweise ein ausgeprägtes Diffusionsverhalten zeigen, der zusätzlichen Spezies im chemischen Bad, dem Kontakt der Oberflächen mit der Atmosphäre vor und nach der CBD Abscheidung, sowie weiteren Einflüssen wie der Rauheit der Grenzflächen, ist eine abschließende Bewertung der beteiligten Mechanismen jedoch zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich.



Literaturverzeichnis

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 19:894–897, 2011.
- [2] W. Shockley, H.J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, 32(3):510–519, 1961.
- [3] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (Version 39). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20(1):12–20, 2012.
- [4] R.C. Weast. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 65th. CRC Press, Boca Raton, 1985.
- [5] M. Powalla, D. Hariskos, E. Lotter, M. Oertel, J. Springer, D. Stellbogen, B. Dimmler, R. Schöffler. Large-area CIGS modules: processes and properties. *Thin Solid Films*, 431-432:523–533, 2003.
- [6] U. Zimmermann, M. Ruth, M. Edoff. Cadmium-free CIGS mini-modules with ALD-grown Zn(O,S)-based buffer layers. *EUPVSEC*, 21st:1831–1834, 2006.
- [7] T. Minemoto, A. Okamoto, H. Takakura. Sputtered ZnO-based buffer layer for band offset control in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21):7568–7571, 2011.
- [8] A. Grimm, J. Just, D. Kieven, I. Lauermann, J. Palm, A. Neisser, T. Rissom, R. Klenk. Sputtered Zn(O,S) for junction formation in chalcopyrite-based thin film solar cells. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 4(5-6):109–111, 2010.
- [9] T. Negami, T. Aoyagi, T. Satoh, S. Shimakawa, S. Hayashi, Y. Hashimoto. Cd free CIGS solar cells fabricated by dry processes. *IEEE*, 29th:656, 2002.
- [10] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana, D. Lincot. High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11(7):437–443, 2003.
- [11] W. Witte, M. Powalla, D. Hariskos, A. Eicke, M. Botros, H.-W. Schock, D. Abou-Ras, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, T. Unold, G.H. Bauer, R. Brüggemann, S.J. Heise, O. Neumann, M. Meessen, J. Christen, F. Bertram, M. Müller, A. Klein, T. Adler, K. Albe, J. Pohl,

- M. Martin, R. A. De Souza, L. Nagarajan, T. Beckers, C. Boit, J. Dietrich, M. Hetterich, Z. Zhang, R. Scheer, H. Kempa, T. Orgis. Chemical gradients in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells: results of the GRACIS project. *EUPVSEC*, 27th, 2012.
- [12] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 2 edition, 1981.
- [13] S.M. Sze. *Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [14] A. Klein. *Vorlesungsskript „Halbleitergrenzflächen“*. A. Klein, 2006.
- [15] E.H. Rhoderick, R.H. Williams. *Metal-Semiconductor Contacts*, volume 19. Clarendon Press, 1988.
- [16] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, Chichester, repr. edition, 2009.
- [17] P. Würfel. *Physik der Solarzelle*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [18] G.L. Miller, D.V. Lang, L.C. Kimerling. Capacitance Transient Spectroscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 7(1):377–448, 1977.
- [19] Dieter K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-VCH, 2006.
- [20] J.R. Macdonald. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, 20(3):289–305, 1992.
- [21] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, editors. *Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2005.
- [22] C. D. Wagner, D. Briggs, M.P. Seah. *Practical Surface Analysis*. J. Wiley and Sons, 1990.
- [23] A. Klein, Th. Mayer, A. Thissen, W. Jaegermann. Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry: Analysis of Composition, Chemical Bonding and Electronic Structure of Surfaces and Interfaces. *Bunsenmagazin*, 10(4):124–139, 2008.
- [24] S. Siebentritt, U. Rau. *Wide-Gap Chalcopyrites*. Springer Series in Materials Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [25] W. Schottky. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*, 113:367, 1939.
- [26] W. Shockley, Jr. W.T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835–842, 1952.
- [27] M. Leibovitch, L. Kronik, E. Fefer, Y. Shapira. Distinction between surface and bulk states in surface-photovoltage spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 50(3):1739, 1994.

-
- [28] J. Verschraegen, M. Burgelman. Numerical modeling of intra-band tunneling for hetero-junction solar cells in SCAPS. *Thin Solid Films*, 515(15):6276–6279, 2007.
- [29] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, H.W. Schock. Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 6(6):407–421, 1998.
- [30] A. Kanevce, M. Gloeckler, A.O. Pudov, J.R. Sites. Conduction-Band-Offset Rule Governing J-V Distortion in CdS/Ci(G)S Solar Cells. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 865(F5.32.1), 2005.
- [31] R.L. Anderson. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. *Solid-State Electron.*, 5(5):341–344, 1962.
- [32] W.A. Harrison. Elementary theory of heterojunctions. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14(4):1016–1021, 1977.
- [33] W.A. Harrison, J. Tersoff. Tight-binding theory of heterojunction band lineups and inter-face dipoles. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 4:1068–1073, 1986.
- [34] J. Bardeen. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Phys. Rev.*, 71(10):717–, 1947.
- [35] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitskaya, D. Cahen, V. Didik, V. Kozlovsky, R. Malkovich, E. Skoryatina, V. Usacheva. Direct evidence for diffusion and electromigration of Cu in CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 82(9):4282–4285, 1997.
- [36] M. Kleinfeld, H. D. Wiemhöfer. Chemical diffusion coefficients and stability of CuInS₂ and CuInSe₂ from polarization measurements with point electrodes. *Solid State Ionics*, 28-30(Part 2):1111–1115, 1988.
- [37] P.E. Stallworth, J.-F. Guillemoles, J. Flowers, J. Vedel, S.G. Greenbaum. NMR studies of CuInS₂ and CuInSe₂ crystals grown by the Bridgman method. *Solid State Commun.*, 113(9):527–532, 2000.
- [38] K.D. Becker, S. Wagner. Temperature-dependent nuclear magnetic resonance in CuInX₂ (X=S,Se,Te) chalcopyrite-structure compounds. *Phys. Rev. B*, 27(9):5240, 1983.
- [39] S. Wagner. Atomic Diffusion in Copper Indium Diselenide. *Proc. Electrochem. Soc.*, 83:410, 1984.
- [40] H. J. von Bardeleben. Selenium self-diffusion study in the 1-3-6₂ semiconductor: CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 56(2):321–326, 1984.

-
- [41] D.J. Schroeder, G.D. Berry, A.A. Rockett. Gallium diffusion and diffusivity in CuInSe₂ epitaxial layers. *Appl. Phys. Lett.*, 69(26):4068–4070, 1996.
- [42] A.P. Kumar, K.V. Reddy. Cadmium diffusion in CuInSe₂ thin films. *Semicond. Sci. Technol.*, 12(8):966–969, 1997.
- [43] M. Benabdeslem, N. Benslim, L. Bechiri, L. Mahdjoubi, E.B. Hannech, G. Nouet. Diffusion of Zn in CuInSe₂ bulk crystals. *J. Cryst. Growth*, 274(1-2):144–148, 2005.
- [44] B.M. Basol, A. Halani, C. Leidholm, G. Norsworthy, V.K. Kapur, A. Swartzlander, R. Matson. Studies on sulfur diffusion into Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 8(2):227–235, 2000.
- [45] M. Bodegård, O. Lundberg, J. Lu, L. Stolt. Re-crystallisation and interdiffusion in CGS/CIS bilayers. *Thin Solid Films*, 431-432:46 – 52, 2003.
- [46] T. Walter, H.W. Schock. Crystal growth and diffusion in Cu(In, Ga)Se₂ chalcopyrite thin films. *Thin Solid Films*, 224(1):74–81, 1993.
- [47] O. Lundberg, J. Lu, A. Rockett, M. Edoff, L. Stolt. Diffusion of indium and gallium in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *J. Phys. Chem. Solids*, 64(9-10):1499–1504, 2003.
- [48] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, F. Karg. Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 74(10):1451–1453, 1999.
- [49] T. Nakada, A. Kunioka. Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In, Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films. *Appl. Phys. Lett.*, 74(17):2444–2446, 1999.
- [50] F.A. Kröger, H.J. Vink. editors: F. Seitz, D. Turnbull. *Solid State Phys.*, 3:273–301, 1956.
- [51] S.B. Zhang, C.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57(16):9642, 1998.
- [52] J. Pohl, A. Klein, K. Albe. Role of copper interstitials in CuInSe₂: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 84(12):121201, 2011.
- [53] G. Dagan, T.F. Cizek, D. Cahen. Ion migration in chalcopyrite semiconductors. *J. Phys. Chem.*, 96(26):11009–11017, 1992.
- [54] D. Schmid, M. Ruckh, H. W. Schock. Photoemission studies on Cu(In,Ga)Se₂ thin films and related binary selenides. *Appl. Surf. Sci.*, 103(4):409–429, 1996.

- [55] T. Schulmeyer. *Mechanismen der Grenzflächenausbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2005.
- [56] M.B. Zellner, R.W. Birkmire, E. Eser, W.N. Shafarman, J.G. Chen. Determination of activation barriers for the diffusion of sodium through CIGS thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11(8):543–548, 2003.
- [57] G. Hanna, S. Schleussner, G. Bilger, H.W. Schock, U. Rau, J.H. Werner. Na diffusion in the Cu(In,Ga)Se₂/Mo/glass system. *WC PVEC*, 3rd:368–371, 2003.
- [58] J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza. 19.8% efficient „honeycomb“ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 73(14):1991–1993, 1998.
- [59] W.N. Shafarman, R. Klenk, B.E. McCandless. Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap. *J. Appl. Phys.*, 79(9):7324–7328, 1996.
- [60] C.H. Henry. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.*, 51(8):4494–4500, 1980.
- [61] S. Siebentritt. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. *Thin Solid Films*, 403-404:1–8, 2002.
- [62] G. Voorwinden, R. Kniese, P. Jackson, M. Powalla. In-line Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation process on 30 cm x 30 cm substrates with multiple deposition stages. *EUPVSEC*, 22nd, 2007.
- [63] M.I. Alonso, M. Garriga, C.A. Rincon Durante, E. Hernandez, M. Leon. Optical Functions of Chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ Alloys. *Appl. Phys. A*, 74(5):659–664, 2002.
- [64] M. Turcu, O. Pakma, U. Rau. Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 80(14):2598–2600, 2002.
- [65] D. Hariskos, B. Fuchs, R. Menner, N. Naghavi, C. Hubert, D. Lincot, M. Powalla. The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin-film Cu(In,Ga)(Se,S)₂-based solar cells part II: Magnetron sputtering of the ZnMgO buffer layer for in-line co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17(7):479–488, 2009.
- [66] D.K. Suri, K.C. Nagpal, G.K. Chadha. X-ray study of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ solid solutions. *J. Appl. Crystallogr.*, 22(6):578–583, 1989.
- [67] L. Shay, J. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors*. Pergamon, Oxford, 1975.

-
- [68] S.H. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Appl. Phys. Lett.*, 72(24):3199–3201, 1998.
- [69] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. A phenomenological model for systematization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI₂ compounds. *J. Appl. Phys.*, 83:3192–3196, 1998.
- [70] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H.W. Schock, B. Dimmler. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 49(1-4):227–237, 1997.
- [71] A. Klein, J. Fritsche, W. Jaegermann, J. H. Schön, C. Kloc, E. Bucher. Fermi level dependent defect formation at Cu(In,Ga)Se₂ interfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 166(1-4):508–512, 2000.
- [72] D. Abou-Ras, R. Caballero, C.A. Kaufmann, M. Nichterwitz, K. Sakurai, S. Schorr, T. Unold, H.W. Schock. Impact of the Ga concentration on the microstructure of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 2(3):135–137, 2008.
- [73] J.E. Jaffe, A. Zunger. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂ and CuInSe₂. *Phys. Rev. B*, 28(10):5822, 1983.
- [74] R. Klenk. Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2):135–140, 2001.
- [75] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock. Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis. *J. Appl. Phys.*, 87(1):584–593, 2000.
- [76] U. Rau, D. Braunger, R. Herberholz, H. W. Schock, J.-F. Guillemoles, L. Kronik, David Cahen. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ films and devices. *J. Appl. Phys.*, 86(1):497–505, 1999.
- [77] A. Klein, F. Säuberlich, B. Späth, T. Schulmeyer, D. Kraft. Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces. *J. Mater. Sci.*, 42(6):1890–1900, 2007.
- [78] A. Klein, W. Jaegermann. Fermi-level-dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 74(16):2283–2285, 1999.
- [79] J. Kessler, K. O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H. W. Schock, D. Lincot, R. Ortega, J. Vedel. Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂, etching effects and growth kinetics. *International PVSEC*, 6th, 1992.

-
- [80] L. Kronik, U. Rau, J.F. Guillemoles, D. Braunger, H.W. Schock, D. Cahen. Interface redox engineering of Cu(In,Ga)Se₂ - based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects. *Thin Solid Films*, 361-362:353–359, 2000.
- [81] Q. Nguyen, K. Orgassa, I. Koetschau, U. Rau, H. W. Schock. Influence of heterointerfaces on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with CdS and In(OH_x,S_y) buffer layers. *Thin Solid Films*, 431-432:330–334, 2003.
- [82] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bücheler, A. Ennaoui, C.-H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C. Platzer-Björkman, S. Spiering, A.N. Tiwari, T. Törndahl. Buffer layers and transparent conducting oxides for chalcopyrite Cu(In,Ga)(S,Se)₂ based thin film photovoltaics: present status and current developments. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 18(6):411–433, 2010.
- [83] A. Grimm, D. Kieven, R. Klenk, I. Lauermann, A. Neisser, T. Niesen, J. Palm. Junction formation in chalcopyrite solar cells by sputtered wide gap compound semiconductors. *Thin Solid Films*, 520(4):1330–1333, 2011.
- [84] C. Hubert, N. Naghavi, O. Roussel, A. Etcheberry, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, O. Kerrec, D. Lincot. The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin film Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based solar cells part I: Fast chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers for industrial application on Co-evaporated Cu(In,Ga)Se₂ and electrodeposited CuIn(S,Se)₂ solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17(7):470–478, 2009.
- [85] P. O'Brien, J. McAleese. Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS. *J. Mater. Chem.*, 8(11):2309–2314, 1998.
- [86] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, D. Lincot. A better understanding of the growth mechanism of Zn(S,O,OH) chemical bath deposited buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 205(10):2335–2339, 2008.
- [87] B. K. Meyer, A. Polity, B. Farangis, Y. He, D. Hasselkamp, Th. Kramer, C. Wang. Structural properties and bandgap bowing of ZnO_{1-x}S_x thin films deposited by reactive sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 85(21):4929–4931, 2004.
- [88] A. Polity, B.K. Meyer, T. Krämer, C. Wang, U. Haboeck, A. Hoffmann. ZnO based ternary transparent conductors. *phys. stat. sol. (a)*, 203(11):2867–2872, 2006.
- [89] R.A. Soref, H.W. Moos. Optical Second-Harmonic Generation in ZnS-CdS and CdS-CdSe Alloys. *J. Appl. Phys.*, 35(7):2152–2158, 1964.

-
- [90] D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids*, 15(1-2):86–96, 1960.
- [91] V. Srikant, D.R. Clarke. On the optical band gap of zinc oxide. *J. Appl. Phys.*, 83(10):5447–5451, 1998.
- [92] M. Powalla, B. Dimmler, K.-H. Groß. CIS thin-film solar modules - an example of remarkable progress in PV. *EUPVSEC*, 20th, 2005.
- [93] Miriam Botros. *Herstellung und Charakterisierung von gesputterten Zn(O,S)-Sputterschichten für Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen*, 2012.
- [94] M. Ruckh, D. Schmid, H. W. Schock. Photoemission studies of the ZnO/CdS interface. *J. Appl. Phys.*, 76(10):5945–5948, 1994.
- [95] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger, A. Klein. Properties of sputtered ZnO films and its interfaces with CdS. *Thin Solid Films*, 431-432:378–381, 2003.
- [96] U. Rau, M. Schmidt. Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells - aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2):141–146, 2001.
- [97] M. Ruckh, D. Hariskos, U. Ruhle, H.W. Schock, R. Menner, B. Dimmler. Applications of ZnO in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *IEEE*, 25th, 1996.
- [98] R. Hunger, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, H. Takasu. Observation of Interdiffusion in ZnO/CuInSe₂ Heterostructures and its Effect on Film Properties. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 668:H8.21.1, 2002.
- [99] C. Platzer-Björkman, J. Lu, J. Kessler, L. Stolt. Interface study of CuInSe₂/ZnO and Cu(In,Ga)Se₂/ZnO devices using ALD ZnO buffer layers. *Thin Solid Films*, 431-432:321–325, 2003.
- [100] T. Minemoto, T. Negami, S. Nishiwaki, H. Takakura, Y. Hamakawa. Preparation of Zn_{1-x}Mg_xO films by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 372(1-2):173–176, 2000.
- [101] T. Negami, T. Minemoto, Y. Hashimoto. CIGS solar cells using a novel window Zn_{1-x}Mg_xO film. *IEEE*, 28th:634–637, 2000.
- [102] G. Venkata Rao, F. Sauberlich, A. Klein. Influence of Mg content on the band alignment at CdS/(Zn,Mg)O interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 87(3):032101–3, 2005.
- [103] Ch. Loreck, I. Lauermann, A. Grimm, R. Klenk, M. Bär, S. Lehmann, S. Sokoll, M. Ch. Lux-Steiner, F. Erfurth, L. Weinhardt, C. Heske, S. Visbeck, T. P. Niesen, Ch. Jung, Ch.-H. Fischer. Interface chemistry between the sputter Zn_{1-x}Mg_xO buffer and the Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber. *EUPVSEC*, 21st:1874–1877, 2006.

-
- [104] T. Minemoto, Y. Hashimoto, T. Satoh, T. Negami, H. Takakura, Y. Hamakawa. Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with controlled conduction band offset of window/Cu(In,Ga)Se₂ layers. *J. Appl. Phys.*, 89(12):8327–8330, 2001.
- [105] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff. Temperature-dependent current-voltage and lightsoaking measurements on Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with ALD-Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 17(7):460–469, 2009.
- [106] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S.P. Harvey, D.E. Proffit, T.O. Mason. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment. *Materials*, 3(11):4892–4914, 2010.
- [107] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance. *IEEE*, 23rd:364–371, 1993.
- [108] L. Stolt, M. Bodegard, J. Hedstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Velthaus, H.W. Schock. *PVSEC*, 11th, 1992.
- [109] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, F. Karg. Na-induced effects on the electronic structure and composition of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 68(24):3431–3433, 1996.
- [110] V. Probst, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, J. Holz, H. Harms, F. Karg, H.W. Schock. The impact of controlled sodium incorporation on rapid thermal processed Cu(InGa)Se₂-thin films and devices. *IEEE*, 24th:144–147, 1994.
- [111] L. Kronik, D. Cahen, H.W. Schock. Effects of Sodium on Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and Its Solar Cell Performance. *Adv. Mater.*, 10(1):31–36, 1998.
- [112] D. Braunger, D. Hariskos, G. Bilger, U. Rau, H. W. Schock. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362:161 – 166, 2000.
- [113] A. Klein, T. Löher, C. Pettenkofer, W. Jaegermann. Chemical interaction of Na with cleaved (011) surfaces of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 80(9):5039–5043, 1996.
- [114] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, S. Kakar, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, F. Karg. Localization of Na impurities at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 75(14):2082–2084, 1999.
- [115] C. Heske, D. Eich, U. Groh, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, N. Franco, L. J. Terminello, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C.

- Perera, W. Riedl, F. Karg. Self-limitation of Na content at the CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cell heterojunction. *Thin Solid Films*, 361-362:360–363, 2000.
- [116] A. Rockett. The effect of Na in polycrystalline and epitaxial single-crystal CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *Thin Solid Films*, 480-481:2–7, 2005.
- [117] N. Terada, R.T. Widodo, K. Itoh, S.H. Kong, H. Kashiwabara, T. Okuda, K. Obara, S. Niki, K. Sakurai, A. Yamada, S. Ishizuka. Characterization of interface nature and band alignment in CBD-CdS/Cu(In,Ga)Se₂ bi-layer structure by photoemission and inverse photoemission spectroscopy. *Thin Solid Films*, 480-481:183–187, 2005.
- [118] Y. Okano, T. Nakada, A. Kunioka. XPS analysis of CdS/CuInSe₂ heterojunctions. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 50(1-4):105–110, 1998.
- [119] C. Persson, C. Platzer-Björkman, J. Malmström, T. Törndahl, M. Edoff. Strong Valence-Band Offset Bowing of ZnO_{1-x}S_x Enhances p-Type Nitrogen Doping of ZnO-like Alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 97(14):146403, 2006.
- [120] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, F. Karg. Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 79(27):4482–4484, 2001.
- [121] D.W. Niles, M. Contreras, K. Ramanathan, R. Noufi. Determination of the valence-band offset of CdS/CIS solar cell devices by target factor analysis. *IEEE*, 25th:833–836, 1996.
- [122] R. Hunger, M.V. Lebedev, K. Sakurai, T. Schulmeyer, Th. Mayer, A. Klein, S. Niki, W. Jaegermann. Junction formation of CuInSe₂ with CdS: A comparative study of „dry“ and „wet“ interfaces. *Thin Solid Films*, 515(15):6112–6118, 2007.
- [123] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H. W. Schock. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂. *J. Appl. Phys.*, 73(6):2902–2909, 1993.
- [124] T. Löher, W. Jaegermann, C. Pettenkofer. Formation and electronic properties of the CdS/CuInSe₂ (011) heterointerface studied by synchrotron-induced photoemission. *J. Appl. Phys.*, 77(2):731–738, 1995.
- [125] D. Schmid, M. Ruckh, H.W. Schock. A comprehensive characterization of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 41-42:281–294, 1996.
- [126] C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, L. Stolt. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient. *J. Appl. Phys.*, 100(4):044506, 2006.

-
- [127] T. Schulmeyer, R. Hunger, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla. Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI-compounds. *PVEC*, 3rd:364–367, 2003.
- [128] S.H. Wei, A. Zunger. Band offsets at the CdS/CuInSe₂ heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 63(18):2549–2551, 1993.
- [129] T. Schulmeyer, R. Hunger, A. Klein, W. Jaegermann, S. Niki. Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂(001)/CdS heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 84(16):3067–3069, 2004.
- [130] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, A. Klein. Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS. *Thin Solid Films*, 451-452:420–423, 2004.
- [131] T. Nakada, M. Hongo, E. Hayashi. Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432:242–248, 2003.
- [132] D. Kieven, A. Grimm, I. Lauermann, M. Ch. Lux-Steiner, J. Palm, T. Niesen, R. Klenk. Band alignment at sputtered ZnS_xO_{1-x}/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ heterojunctions. *Phys. Status Solidi RRL*, 6(7):294–296, 2012.
- [133] D. Willett, S. Kuriyagawa. The effects of sweep rate, voltage bias and light soaking on the measurement of CIS-based solar cell characteristics. *IEEE*, 23rd:495–500, 1993.
- [134] F. Engelhardt, M. Schmidt, Th. Meyer, O. Seifert, J. Parisi, U. Rau. Metastable electrical transport in Cu(In,Ga)Se₂ thin films and ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterostructures. *Phys. Lett. A*, 245(5):489–493, 1998.
- [135] R. Herberholz, U. Rau, H.W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K.W. Benz, D. Cahen. Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂. *Eur. Phys. J. AP*, 6(2):131–139, 1999.
- [136] U. Rau, M. Schmitt, J. Parisi, W. Riedl, F. Karg. Persistent photoconductivity in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions and thin films prepared by sequential deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 73(2):223–225, 1998.
- [137] Th. Meyer, F. Engelhardt, J. Parisi, U. Rau. Spectral dependence and Hall effect of persistent photoconductivity in polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 91(8):5093–5099, 2002.
- [138] M. Igalson, M. Bodegard, L. Stolt, A. Jasenek. The „defected layer“ and the mechanism of the interface-related metastable behavior in the ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ devices. *Thin Solid Films*, 431-432:153–157, 2003.

-
- [139] P. Zabierowski, U. Rau, M. Igalson. Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2):147–150, 2001.
- [140] Th. Meyer, M. Schmidt, F. Engelhardt, J. Parisi, U. Rau. A model for the open circuit voltage relaxation in Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells. *Eur. Phys. J. AP*, 8(1):43–52, 1999.
- [141] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, S. Siebentritt. Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *J. Appl. Phys.*, 103(6):063701, 2008.
- [142] M. Igalson, H. W. Schock. The metastable changes of the trap spectra of CuInSe₂-based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.*, 80(10):5765–5769, 1996.
- [143] D.V. Lang, R.A. Logan. Large-Lattice-Relaxation Model for Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 39(10):635, 1977.
- [144] S. Lany, A. Zunger. Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1):016401, 2008.
- [145] J.F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock. Stability Issues of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells. *J. Phys. Chem. B*, 104(20):4849–4862, 2000.
- [146] V. Nadazdy, M. Yakushev, E. H. Djebbar, A. E. Hill, R. D. Tomlinson. Switching of deep levels in CuInSe₂ due to electric field-induced Cu ion migration. *J. Appl. Phys.*, 84(8):4322–4326, 1998.
- [147] A. Klein. Electronic properties of thin film semiconductor interfaces. *Habilitationsschrift*, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [148] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Hou, J. Kessler. Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 53(3-4):367–377, 1998.
- [149] M. Burgelman, F. Engelhardt, J. F. Guillemoles, R. Herberholz, M. Igalson, R. Klenk, M. Lampert, T. Meyer, V. Nadenau, A. Niemegeers, J. Parisi, U. Rau, H. W. Schock, M. Schmitt, O. Seifert, T. Walter, S. Zott. Defects in Cu(In,Ga)Se₂ semiconductors and their role in the device performance of thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 5(2):121–130, 1997.
- [150] J.T. Heath, J.D. Cohen, W.N. Shafarman. Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling. *J. Appl. Phys.*, 95(3):1000–1010, 2004.
- [151] M. Igalson, M. Edoff. Compensating donors in Cu(In,Ga)Se₂ absorbers of solar cells. *Thin Solid Films*, 480-481:322–326, 2005.

-
- [152] R. Herberholz, M. Igalson, H. W. Schock. Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 83(1):318–325, 1998.
- [153] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock. Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films*, 387(1-2):71–73, 2001.
- [154] M. Nichterwitz, R. Caballero, C.A. Kaufmann, H.-W. Schock, T. Unold. Generation-dependent charge carrier transport in Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO thin-film solar-cells. *J. Appl. Phys.*, 113(4):044515, 2013.
- [155] S. Lany, A. Zunger. Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (V_{Se}-V_{Cu}) vacancy complex. *J. Appl. Phys.*, 100(11):113725, 2006.
- [156] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132, 1905.
- [157] B.H. Armstrong. Spectrum line profiles: The Voigt Function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 7(1):61–88, 1967.
- [158] Technische Universität Darmstadt. *Praktikumsskript: „Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie“*, 2011.
- [159] National Institute of Standards and Technology. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), 2007.
- [160] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, Inc., 1995.
- [161] D.A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [162] S. Tougaard, P. Sigmund. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids. *Phys. Rev. B*, 25(7):4452–4466, 1982.
- [163] J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8(2):129–137, 1976.
- [164] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf. Interface Anal.*, 3(5):211–225, 1981.
- [165] C.D. Wagner, A. Joshi. The auger parameter, its utility and advantages: a review. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 47(0):283–313, 1988.
- [166] C.J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Version 1.2*. National Institute of Standards and Technology, 2010.

-
- [167] A.D. Katnani, G. Margaritondo. Microscopic study of semiconductor heterojunctions: Photoemission measurement of the valence-band discontinuity and of the potential barrier. *Phys. Rev. B*, 28(4):1944, 1983.
- [168] F. Säuberlich. *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*. PhD thesis, Technischen Universität Darmstadt, 2006.
- [169] G. Friesen, M. E. Özsar, E. D. Dunlop. Impedance model for CdTe solar cells exhibiting constant phase element behaviour. *Thin Solid Films*, 361-362(0):303–308, 2000.
- [170] J.R. Macdonald. LEVM, 1990-2000.
- [171] J.H. Scofield. Effects of series resistance and inductance on solar cell admittance measurements. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 37(2):217–233, 1995.
- [172] H. Bayhan, A.S. Kavasoglu. Study of CdS/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction interface using admittance and impedance spectroscopy. *Solar Energy*, 80(9):1160–1164, 2006.
- [173] Y. Y. Proskuryakov, K. Durose, M. K. Al Turkestani, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, V. Barrioz, D. Lamb, S. J. C. Irvine, E. W. Jones. Impedance spectroscopy of thin-film CdTe/CdS solar cells under varied illumination. *J. Appl. Phys.*, 106(4):044507, 2009.
- [174] T. Eisenbarth, T. Unold, R. Caballero, C.A. Kaufmann, H.W. Schock. Interpretation of admittance, capacitance-voltage, and current-voltage signatures in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells. *J. Appl. Phys.*, 107(3):034509, 2010.
- [175] A.K. Jonscher. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *J. Mater. Sci.*, 16(8):2037–2060, 1981.
- [176] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32(14):R57–R70, 1999.
- [177] T. Heiser, A. Mesli. Determination of the copper diffusion coefficient in silicon from transient ion-drift. *Appl. Phys. A*, 57(4):325–328, 1993.
- [178] A. Zamouche, T. Heiser, A. Mesli. Investigation of fast diffusing impurities in silicon by a transient ion drift method. *Appl. Phys. Lett.*, 66(5):631–633, 1995.
- [179] I. Lyubomirsky, M.K. Rabinal, D. Cahen. Room-temperature detection of mobile impurities in compound semiconductors by transient ion drift. *J. Appl. Phys.*, 81(10):6684–6691, 1997.
- [180] T. Heiser, E.R. Weber. Transient ion-drift-induced capacitance signals in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 58(7):3893, 1998.

-
- [181] A. Urbaniak, M. Igalson, S. Siebentritt. Kinetics of Charge Trapping and Emission in CIGS Solar Cells. *MRS Proceedings*, 1012:Y12–16, 2007.
- [182] A. Urbaniak, M. Igalson. Creation and relaxation of light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂. *J. Appl. Phys.*, 106(6):063720, 2009.
- [183] A.K. Jonscher. The „universal“ dielectric response. *Nature*, 267:673–679, 1977.
- [184] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degraeve. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 361-362:527 – 532, 2000.
- [185] M. Burgelman, J. Marlein. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS. *EUPVSEC*, 23rd:2151–2155, 2008.
- [186] K. Decock, S. Khelifi, M. Burgelman. Modelling multivalent defects in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21):7481–7484, 2011.
- [187] K. Decock, P. Zabierowski, M. Burgelman. Modeling metastabilities in chalcopyrite-based thin film solar cells. *J. Appl. Phys.*, 111(4):043703, 2012.
- [188] J.W. Lee, D.B. Needleman, W.N. Shafarman, J.D. Cohen. Understanding Metastable Defect Creation in CIGS by Detailed Device Modeling and Measurements on Bifacial Solar Cells. *MRS Proceedings*, 1012:Y04–02, 2007.
- [189] R. Scheer. Towards an electronic model for CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21):7472–7475, 2011.
- [190] J. Pettersson, C. Platzer-Björkman, U. Zimmermann, M. Edoff. Baseline model of graded-absorber Cu(In,Ga)Se₂ solar cells applied to cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers. *Thin Solid Films*, 519(21):7476–7480, 2011.
- [191] K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33:R17–R32, 2000.
- [192] R. Hunger, T. Schulmeyer, A. Klein, W. Jaegermann, K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, S. Niki. An option for the surface science on Cu chalcopyrites: the selenium capping and decapping process. *Surf. Sci.*, 557(1-3):263–268, 2004.
- [193] J. Fritsche, A. Klein, W. Jaegermann. Thin Film Solar Cells: Materials Science at Interfaces. *Adv. Eng. Mater.*, 7(10):914–920, 2005.
- [194] B.A. Boukamp. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *J. Electrochem. Soc.*, 142(6):1885–1894, 1995.

- [195] B.A. Boukamp. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances. *Solid State Ionics*, 169(1–4):65–73, 2004.
- [196] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 21(3):165–176, 1994.
- [197] W. Witte, D. Abou-Ras, D. Hariskos. Influence of Cu(In,Ga)Se₂ Grain Orientation on Solution Growth of Zn(O,S) and CdS. *IEEE*, 38th:in press., 2012.
- [198] D. Hariskos, R. Menner, P. Jackson, S. Paetel, W. Witte, W. Wischmann, M. Powalla, L. Bürkert, T. Kolb, M. Oertel, B. Dimmler, B. Fuchs. New reaction kinetics for a high-rate chemical bath deposition of the Zn(S,O) buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, pages n/a–n/a, 2012.
- [199] J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann. Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline Cd-Te/CdS heterointerfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 81(12):2297–2299, 2002.
- [200] C. Platzer-Björkman, J. Kessler, L. Stolt. Atomic layer deposition of Zn(O,S) buffer layers for high efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *WC PVEC*, 3rd, 2003.
- [201] R. Takei, H. Tanino, S. Chichibu, H. Nakanishi. Depth profiles of spatially-resolved Raman spectra of a CuInSe₂-based thin-film solar cell. *J. Appl. Phys.*, 79(5):2793–2795, 1996.
- [202] M.A. Contreras, H. Wiesner, D. Niles, K. Ramanathan, R. Matson, J. Tuttle, J. Keane, R. Noufi. Defect chalcopyrite Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ materials and high Ga-content Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells. *PV SC*, 25th:809–812, 1996.
- [203] D. Abou-Ras, R. Caballero, C.-H. Fischer, C.A. Kaufmann, I. Lauermann, R. Mainz, H. Mönig, A. Schöpke, C. Stephan, C. Streeck, S. Schorr, A. Eicke, M. Döbeli, B. Gade, J. Hinrichs, T. Nunney, H. Dijkstra, V. Hoffmann, D. Klemm, V. Efimova, A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Wirth, W. Unger, A.A. Rockett, A. Perez-Rodriguez, J. Alvarez-Garcia, V. Izquierdo-Roca, T. Schmid, P.-P. Choi, M. Müller, F. Bertram, J. Christen, H. Khatri, R.W. Collins, S. Marsillac, I. Kötschau. Comprehensive Comparison of Various Techniques for the Analysis of Elemental Distributions in Thin Films. *Microsc. Microanal.*, 17(5):728–751, 2011.
- [204] F. Erfurth, B. Hussmann, A. Scholl, F. Reinert, A. Grimm, I. Lauermann, M. Bär, Th. Niesen, J. Palm, S. Visbeck, L. Weinhardt, E. Umbach. Chemical structure of the (Zn_{1-x}Mg_x)O/CuIn(S,Se)₂ interface in thin film solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 95(12):122104, 2009.
- [205] A. Hofmann, C. Pettenkofer. Surface orientation dependent band alignment for CuInSe₂-ZnSe-ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 98(11):113503–3, 2011.

-
- [206] W. Witte. Persönliche Kommunikation, 2012.
- [207] B. Canava, J. Vigneron, A. Etcheberry, D. Guimard, P.P. Grand, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, S. Ould Saad Hamatly, Z. Djebbour, D. Mencaraglia. Studies of buried interfaces Cu(In,Ga)Se₂/CdS XPS and electrical investigations. *Thin Solid Films*, 431–432:289–295, 2003.
- [208] B. Canava, J. Vigneron, A. Etcheberry, D. Guimard, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, S. Ould Saad Hamatly, Z. Djebbour, D. Mencaraglia. XPS and electrical studies of buried interfaces in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 403–404:425–431, 2002.
- [209] D.W. Niles, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, B.J. Tielsch, J.E. Fulghum. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 15(6):3044–3049, 1997.
- [210] J. Fritsche, S. Gunst, A. Thißen, R. Gegenwart, A. Klein, W. Jaegermann. CdTe thin films solar cells: The CdS/SnO₂ front contact. *MRS Symposium Proceedings*, 668:H5.1, 2001.
- [211] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka. High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with a CBD-ZnS buffer layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 67(1-4):255–260, 2001.
- [212] W. Witte, D. Hariskos, A. Eicke, R. Menner, O. Kiowski, M. Powalla. Impact of Annealing on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Zn(O,S)/(Zn,Mg)O Buffers. *E-MRS Proceedings*, Poster, 2012.
- [213] C. Heske, G. Richter, Z. Chen, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl, F. Karg. Influence of Na and H₂O on the surface properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 82(5):2411–2420, 1997.
- [214] J. Mandelkorn, J.H. Lamneck Jr. A new electric field effect in silicon solar cells. *J. Appl. Phys.*, 44(10):4785–4787, 1973.
- [215] M. Igalson. Metastable Defect Distributions in CIGS Solar Cells and Their Impact on Device Efficiency. *MRS Proceedings*, 1012:Y04–01, 2007.
- [216] M. Cwil, M. Igalson, P. Zabierowski, C.A. Kaufmann, A. Neisser. Capacitance profiling in the CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 515(15):6229–6232, 2007.
- [217] D.J. Schroeder, J.L. Hernandez, G.D. Berry, A.A Rockett. Hole transport and doping states in epitaxial CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *J. Appl. Phys.*, 83(3):1519–1526, 1998.
- [218] W. Witte, D. Hariskos, M. Powalla. Comparison of charge distributions in CIGS thin-film solar cells with ZnS/(Zn,Mg)O and CdS/i-ZnO buffers. *Thin Solid Films*, 519(21):7549–7552, 2011.

-
- [219] R. Loef, J. Schoonman, A. Goossens. Elucidation of homojunction formation in CuInS_2 with impedance spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 102(2):024512, 2007.
- [220] R. Loef, J. Schoonman, A. Goossens. Investigation of capacitance transients in CuInS_2 due to ionic migration. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92(12):1579–1585, 2008.
- [221] J. Pohl, K. Albe. Thermodynamics and kinetics of the copper vacancy in CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 from screened-exchange hybrid density functional theory. *J. Appl. Phys.*, 108(2):023509, 2010.
- [222] P. Zabierowski, M. Igalson. Thermally assisted tunnelling in Cu(In,Ga)Se_2 -based photovoltaic devices. *Thin Solid Films*, 361-362:268–272, 2000.
- [223] A. Klein, F. Sauberlich. *Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films, Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer-Verlag, Berlin, 2008.
- [224] D.R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 89th ed. edition, 2008.
- [225] H.L. Hwang, B.H. Tseng, C.Y. Sun. Thermodynamic Considerations of Vapor Epitaxial Growth of $\text{CuInS}_2/\text{GaP}$ Heterojunctions. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19S3:43–48, 1980.
- [226] D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow. *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units*. National Standard Reference Data System, 1982.
- [227] National Institute of Standards and Technology. NIST-JANAF Thermochemical Tables (Web Version), 2000.
- [228] J.B. Mooney, R.H. Lamoreaux. Spray pyrolysis of CuInSe_2 . *Solar Cells*, 16(0):211–220, 1986.

A Spektren und Daten

A.1 Detailspektren CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer

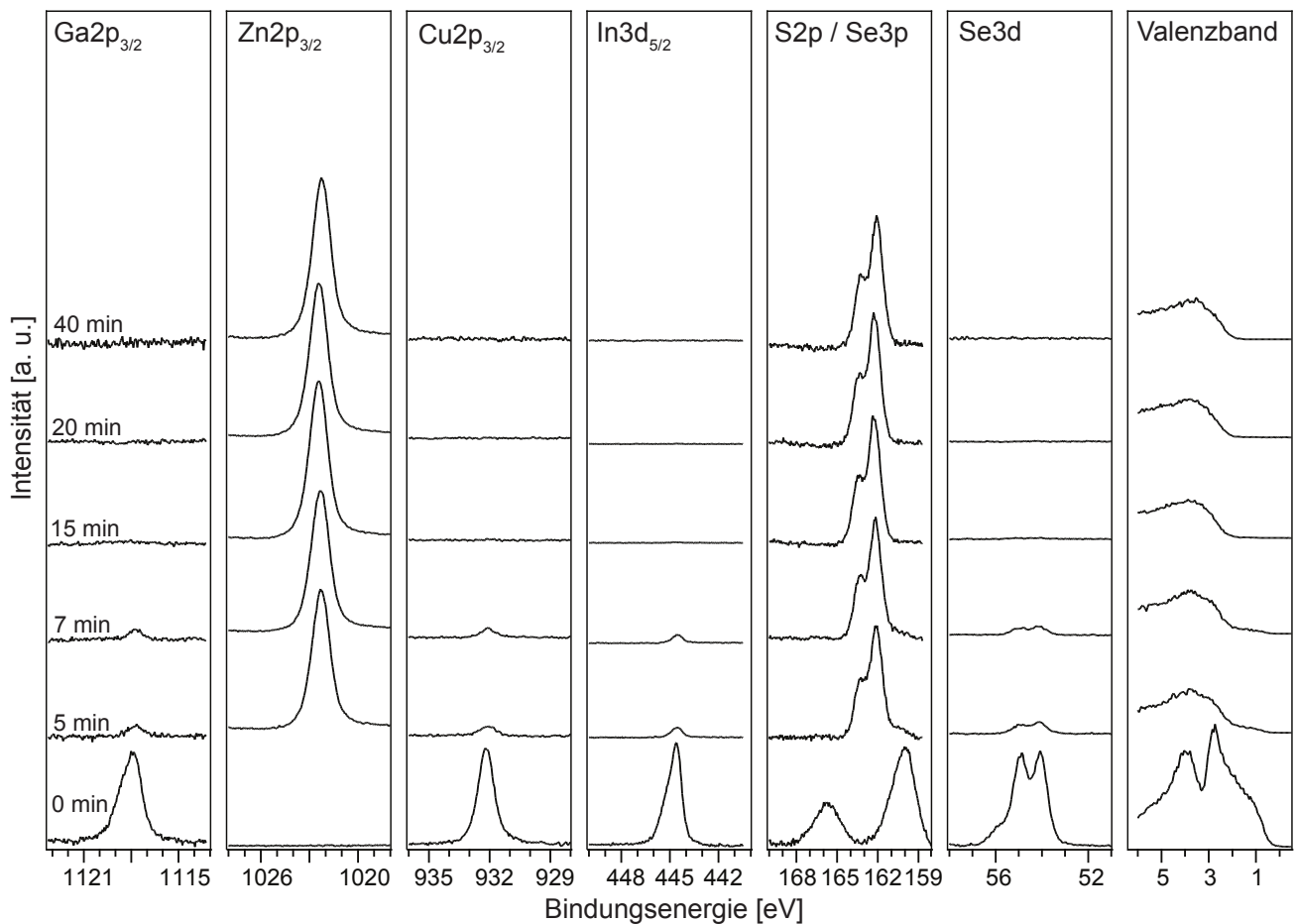


Abbildung A.1: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer. Die Intensitäten der Emissionslinien des Substrats verringern sich deutlich im Vergleich zu CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Schichten ohne Seed Layer. Ab einer Abscheidedauer von 15 min ist keine Intensität der Emissionslinien des Substrates mehr zu detektieren. Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien ändern sich im Bereich der Messgenauigkeit. Das Valenzbandmaximum für CIGS beträgt 0.4 eV und das von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer 2 eV.

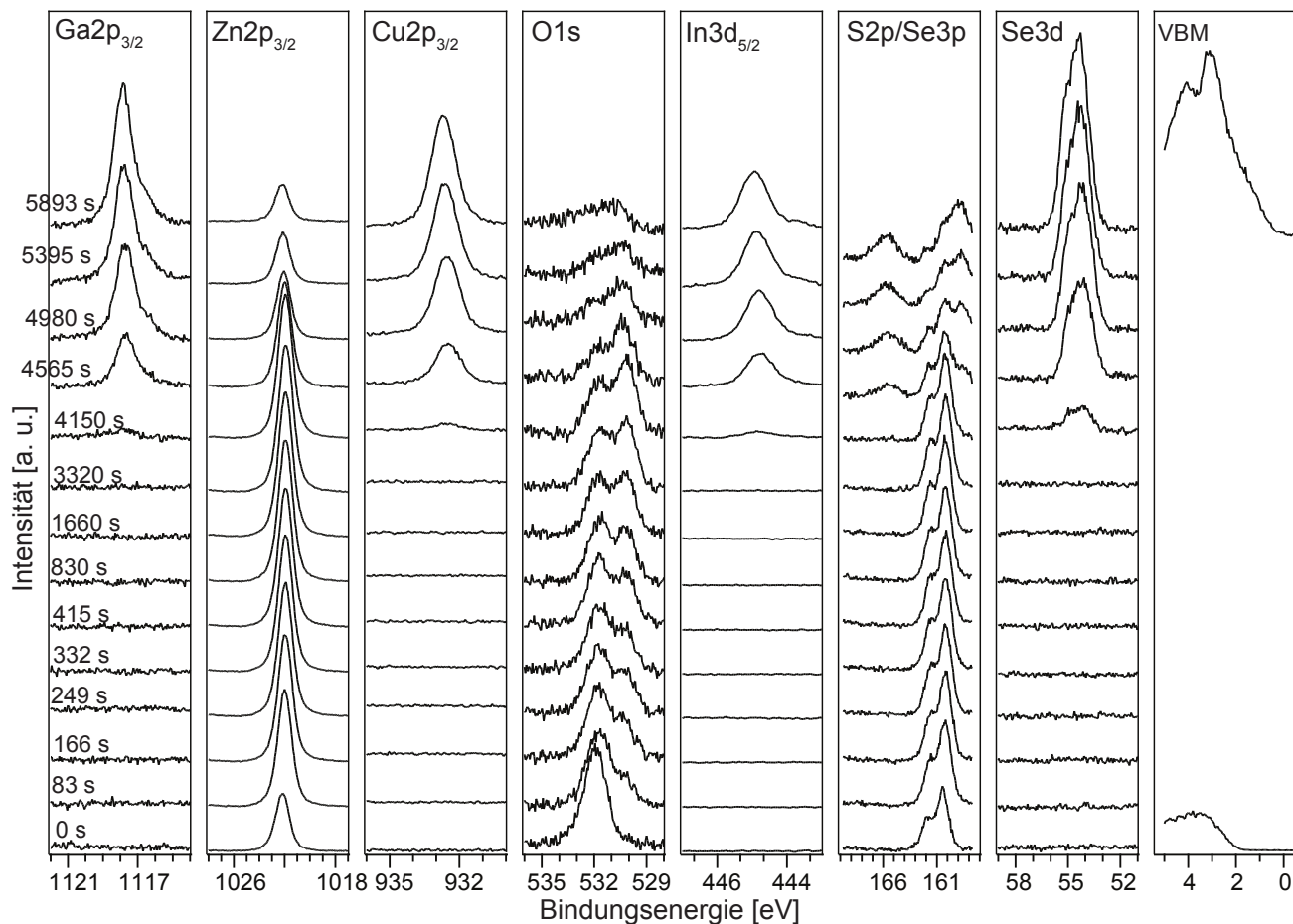


Abbildung A.2: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer beim Sputtertiefenprofil der Probe 9218524. Ab 4150 s Sputterzeit sind die Emissionslinien des CIGS zu sehen. Nach dem letzten Sputterschritt bei einer Sputterzeit von 5893 s sind immer noch Emissionslinien des Puffers zu erkennen. Die Emissionslinien von Ga2p_{3/2}, In3d_{5/2} und Se3d zeigen zusätzliche metallische Komponenten, die durch das Sputtern entstanden sind. Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien bleiben über das gesamte Sputtertiefenprofil annähernd konstant. Das Valenzbandmaximum von CIGS liegt bei 0.4 eV und das von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} mit Seed Layer bei 1.9 eV. Das Detailspektrum zeigt eine deutliche Hydroxid Emission bei höheren Bindungsenergien, die auch nach dem letzten Sputterschritt noch zu identifizieren ist.

A.2 Detailspektren RF-ZnO_{0.5}S_{0.5}

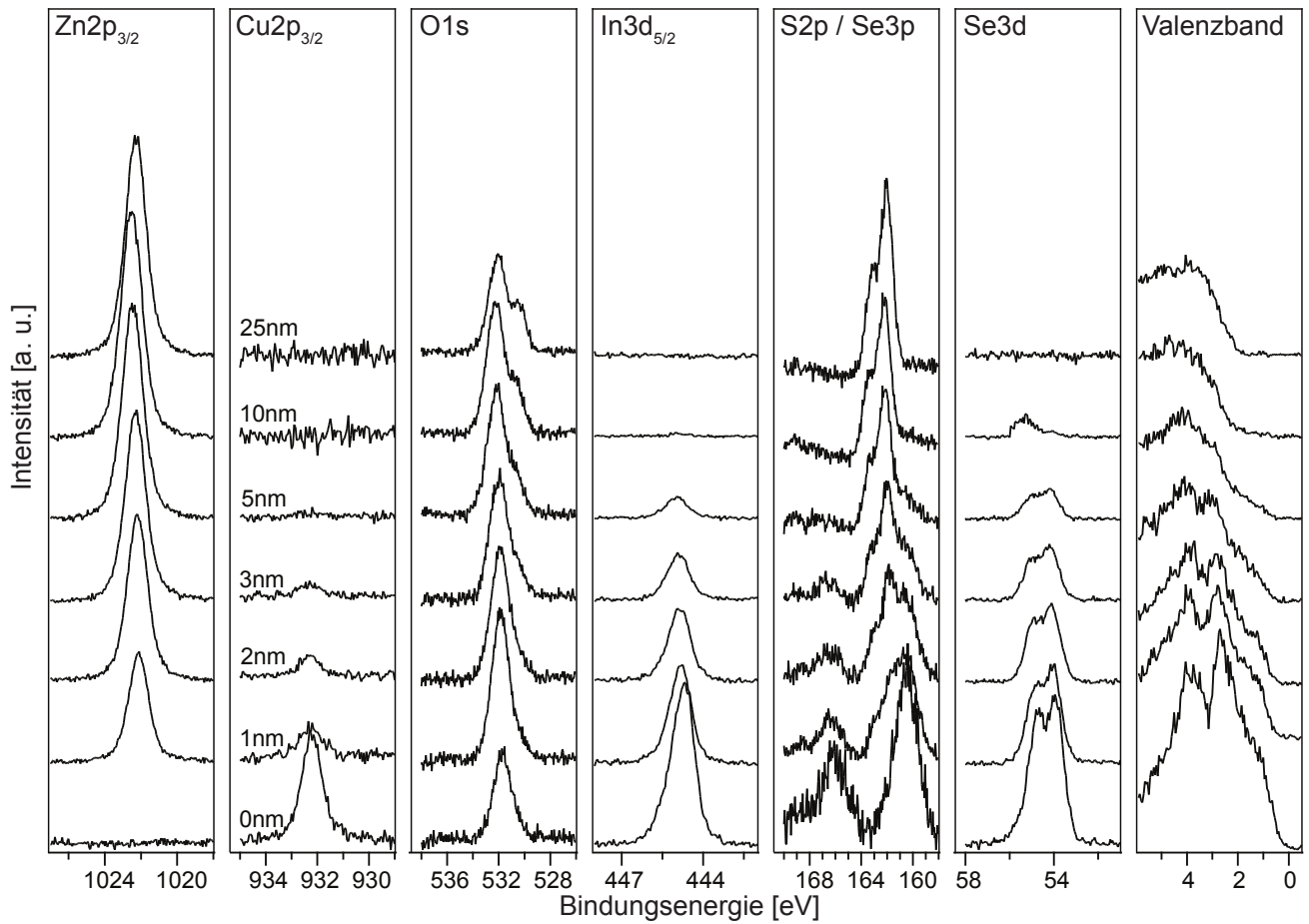


Abbildung A.3: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.5}S_{0.5}. Die Oxid-Schulter in der O1s Emissionslinie erscheint ab 3 nm Schichtdicke und gewinnt mit steigender Schichtdicke an Intensität. Bei einer Schichtdicke von 25 nm sind in den Detailspektren des CIGS keine vom Untergrund abweichenden Intensitäten zu erkennen. Das Detailspektrum der Se3d Emissionslinie zeigt bei 10 nm Schichtdicke eine Emission bei Bindungsenergie von 56 eV. Dies ist ein Messartefakt, das bei der Messung am DAISY-Mat durch eine elektrische Überspannung verursacht wurde. Die Bindungsenergien der einzelnen Emissionslinien ändert sich über die Schichtdickenserie nicht. Das Valenzbandmaximum steigt von 0.3 eV für CIGS auf 2 eV für das RF-ZnO_{0.5}S_{0.5} an.

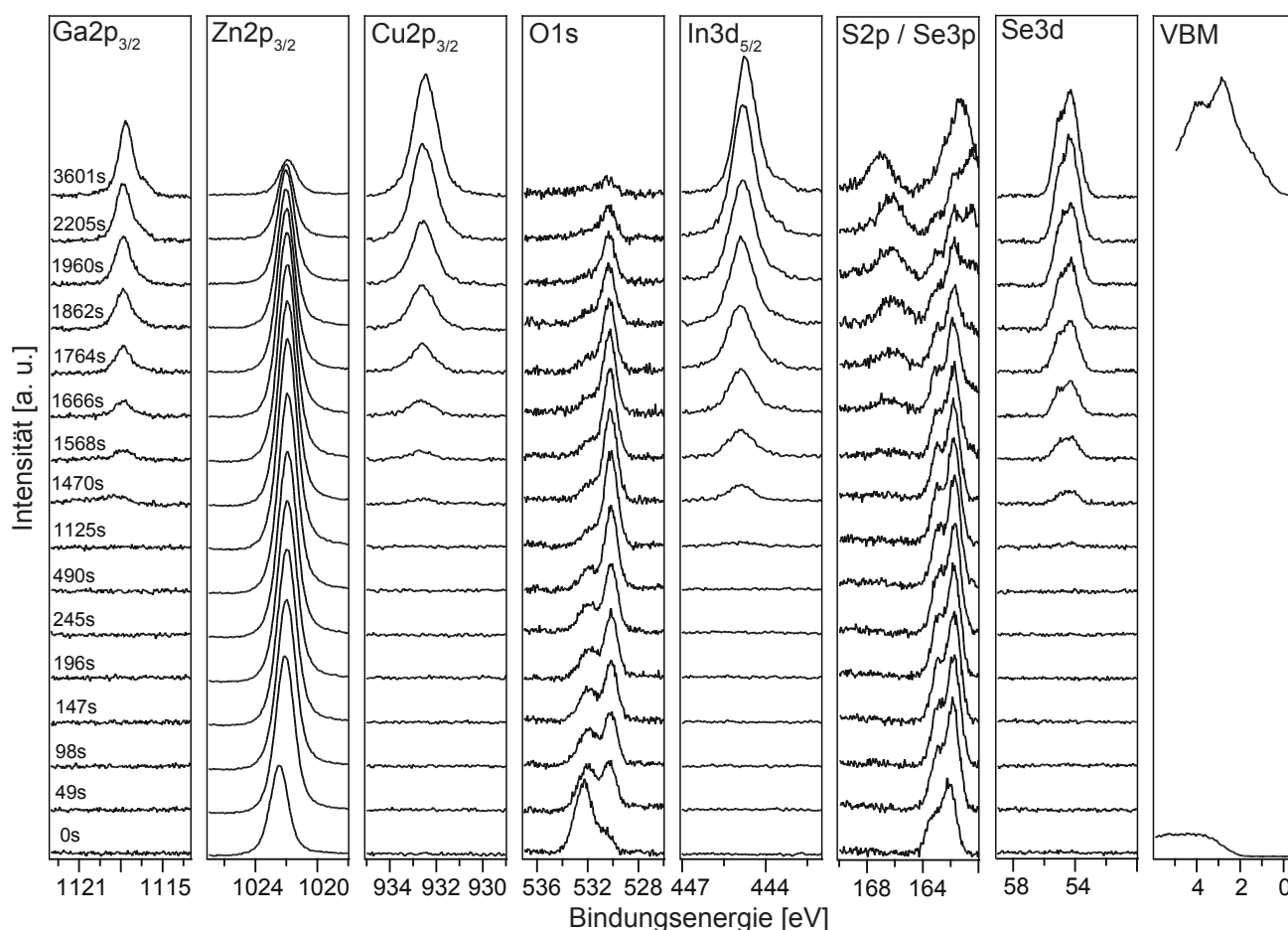


Abbildung A.4: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.5}S_{0.5} beim Sputter-tiefenprofil der Probe 9185566. Die Intensität der Hydroxid-Komponente im O1s Detailspektrum verringert sich nach dem ersten Sputterschritt deutlich und die Oxid-Komponente ist gut zu erkennen. Die Hydroxid-Komponente nimmt mit zunehmender Sputterdauer kontinuierlich ab, bis sie nach einer Sputterzeit von 2000 s ganz verschwindet. Nach einer Sputterzeit von 1125 s sind die Emissionslinien des CIGS zu erkennen. Nach dem letzten Sputterschritt bei einer Sputterzeit von 3601 s sind die Emissionslinien von O1s und S2p immer noch zu erkennen. Das Valenzbandmaximum für RF-ZnO_{0.5}S_{0.5} liegt bei 2 eV und verringert sich auf 0.2 eV für CIGS. Die Bindungsenergiwerte des Puffermaterials ändern sich nach dem ersten Sputterschritt und bleiben dann konstant. Die Bindungsenergiwerte des CIGS ändern sich nicht. Bei der Emissionslinie von Ga2p_{3/2} und In3d_{5/2} sind mit zunehmender Sputterzeit metallische Komponenten bei niedrigeren Bindungsenergien als Schultern an der Hauptemission zu erkennen.

A.3 Detailspektren RF-ZnO_{0.8}S_{0.2}

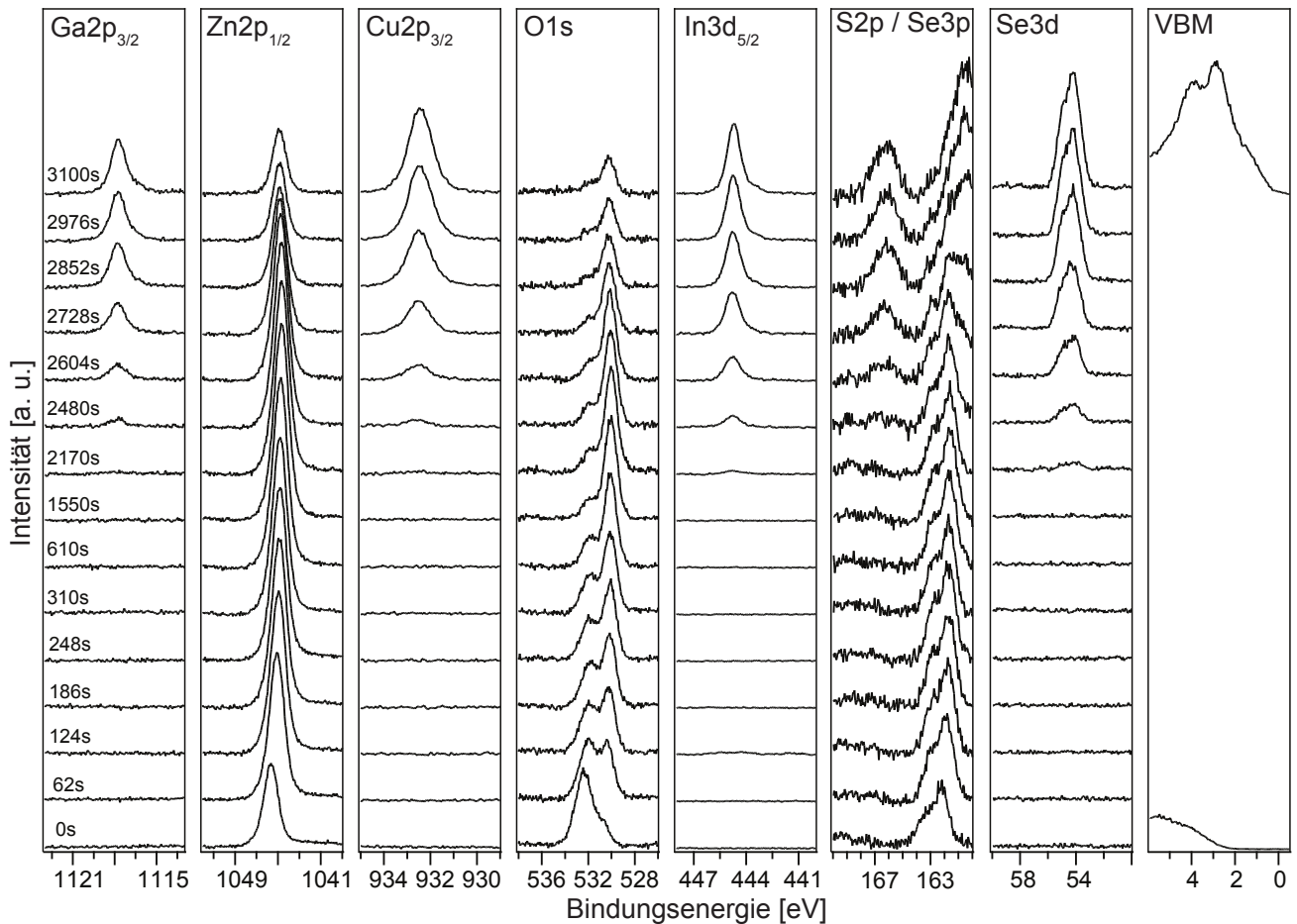


Abbildung A.5: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} beim Sputtertiefenprofil der Probe 9185638. Die Intensität der Komponente im O1s Detailspektrum bei höheren Bindungsenergien verringert sich nach dem ersten Sputterschritt deutlich und nimmt dann kontinuierlich ab, verschwindet aber auch nach 3100 s Sputterzeit nicht ganz. Die Pufferschicht ist somit noch nicht vollständig entfernt worden. Andere Messungen haben gezeigt, dass es sich bei der hochenergetischen Komponente um Sulfat handelt. Die Oxid-Komponente ist nach dem ersten Sputterschritt gut zu erkennen. Nach einer Sputterzeit von 2107 s sind die Emissionslinien des CIGS zu erkennen. Das Valenzbandmaximum für RF-ZnO_{0.8}S_{0.2} liegt bei 2.4 eV und verringert sich auf 0.2 eV für CIGS. Die Bindungsenergiwerte des Puffermaterials ändern sich nach dem ersten Sputterschritt und bleiben dann konstant. Die Bindungsenergiwerte des CIGS ändern sich nicht. Bei der Emissionslinie von Ga2p_{3/2} und In3d_{5/2} sind mit zunehmender Sputterzeit metallische Komponenten bei niedrigeren Bindungsenergien als Schultern an der Hauptemission zu erkennen.

A.4 Detailspektren CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} (ungeheizt und geheizt)

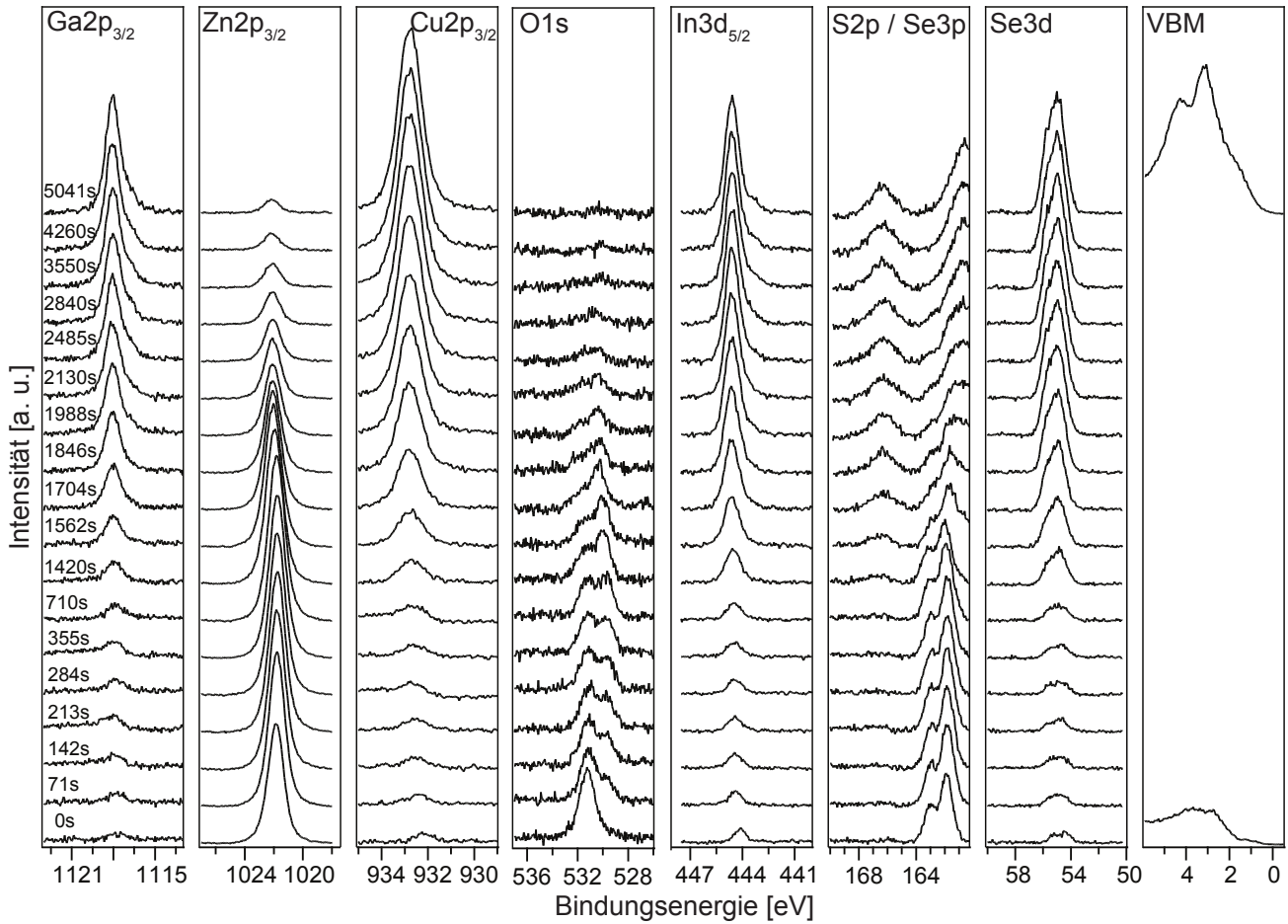


Abbildung A.6: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} (ungeheizt) beim Sputtertiefenprofil (Probe 9274403). Schon vor dem ersten Sputterschritt sind die Emissionslinien des CIGS zu erkennen. Dies lässt auf eine unvollständig geschlossene Schicht oder eine Schichtdicke kleiner 15 nm schließen. Nach dem letzten Sputterschritt sind die Emissionslinien von O1s und S2p nicht mehr zu erkennen, die Emissionslinie von Zn2p_{3/2} ist noch vorhanden. Nach Erreichen der maximalen Intensität ändert sich die Bindungsenergie der CIGS Emissionslinien nicht mehr. Ga2p_{3/2} und In3d_{5/2} zeigen eine metallische Komponente. Im Detailspektrum des Valenzbandes ist schon bei 0 s Sputterzeit das Valenzbandmaximum von CIGS zu erkennen. Das Valenzbandmaximum von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} liegt bei 1.5 eV, das von CIGS nach dem letzten Sputterschritt bei 0.5 eV.

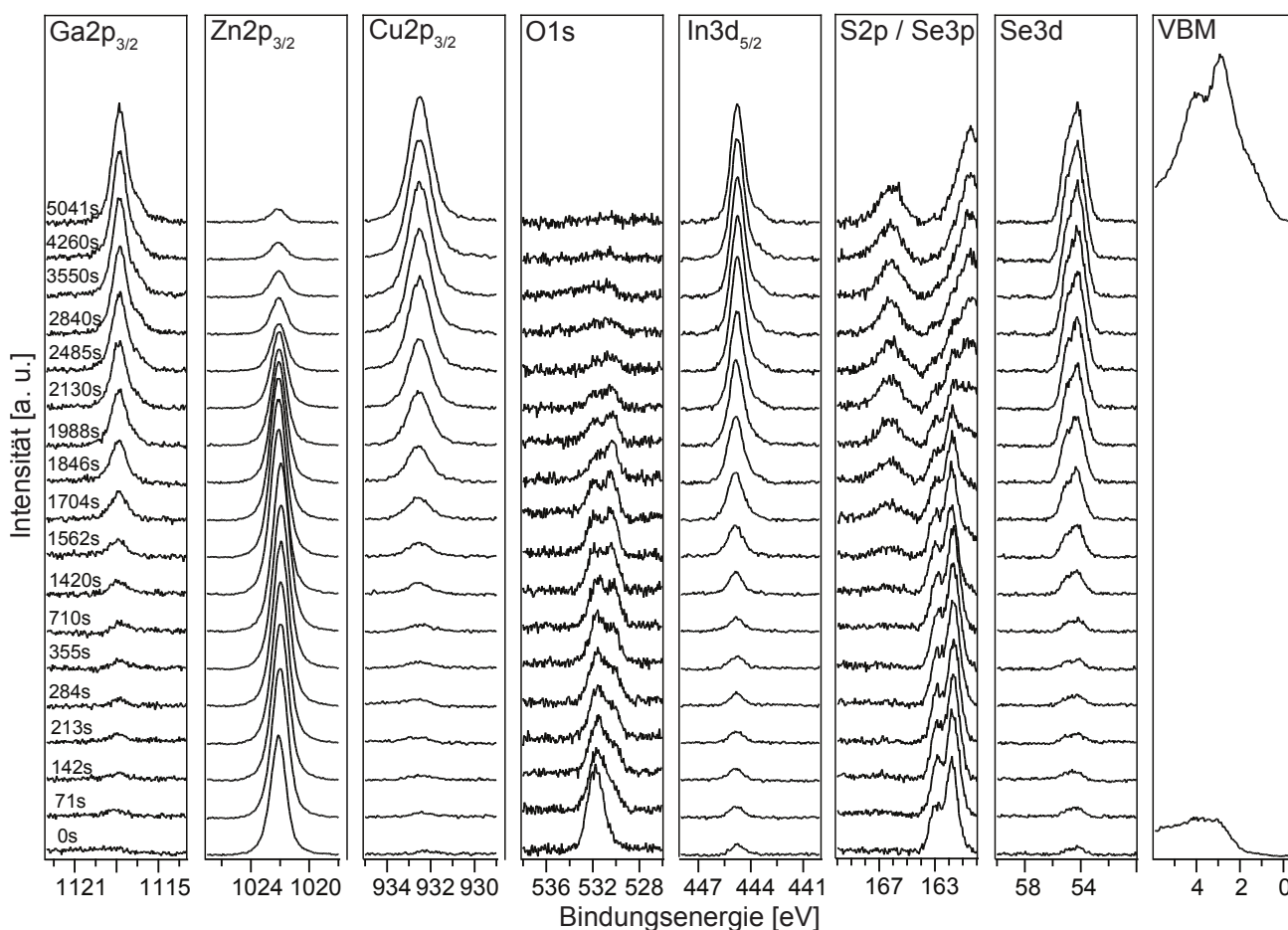


Abbildung A.7: Emissionslinien der Grenzfläche CIGS/CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} beim Sputter-tiefenprofil nach 30 min bei 200 °C (Probe 9274331). Schon vor dem ersten Sputterschritt sind die Emissionslinien des CIGS zu erkennen. Dies lässt auf eine unvollständig geschlossene Schicht oder eine Schichtdicke kleiner 15 nm schließen. Nach dem letzten Sputterschritt sind die Emissionslinien von O1s und S2p nicht mehr zu erkennen, die Emissionslinie von Zn2p_{3/2} ist noch vorhanden. Nach Erreichen der maximalen Intensität ändert sich die Bindungsenergie der CIGS Emissionslinien nicht mehr. Ga2p_{3/2} und In3d_{5/2} zeigen eine metallische Komponente. Im Detailspektrum des Valenzbandes ist schon bei 0 s Sputterzeit das Valenzbandmaximum von CIGS zu erkennen. Das Valenzbandmaximum von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} liegt bei 1.7 eV, das von CIGS nach dem letzten Sputterschritt bei 0.1 eV.

A.5 Bandanpassungen RF-ZnO_{0.5}S_{0.5}

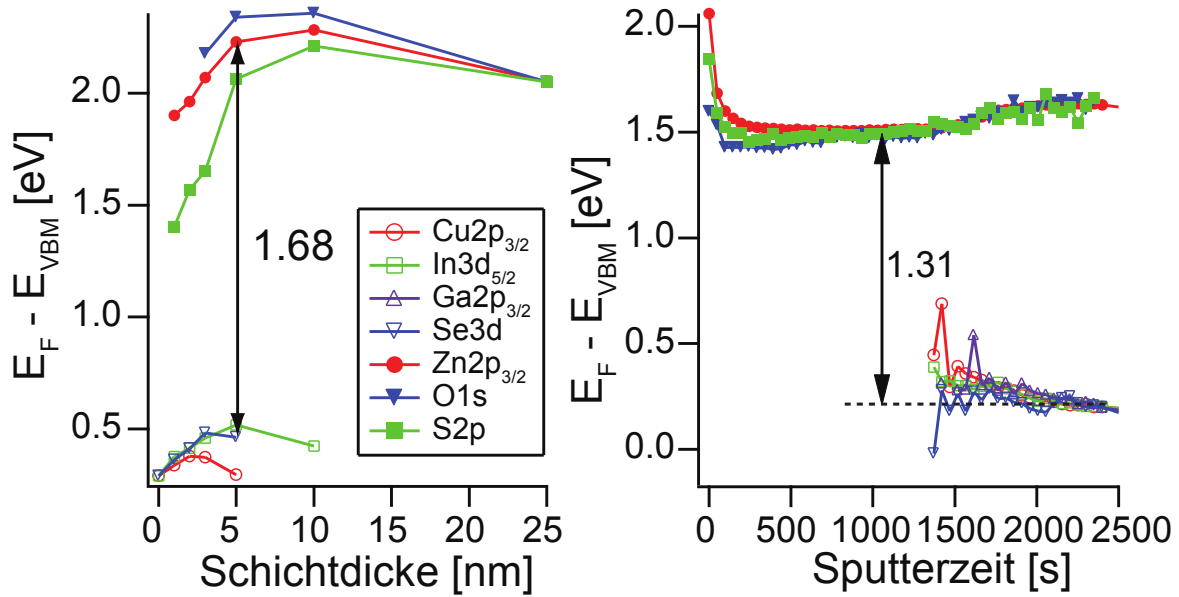


Abbildung A.8: Bandanpassung für RF-ZnO_{0.5}S_{0.5} bestimmt mittels eines Grenzflächenexperimentes (links) und eines Sputtertiefenprofils (rechts). Der Endpunkt des Grenzflächenexperimentes und der Anfang des Sputtertiefenprofils entsprechen sich. Der resultierende Valenzbandversatz für das Grenzflächenexperiment wurde bei einer Schichtdicke von 5 nm auf 1.68 eV bestimmt. Der Valenzbandversatz für das Sputtertiefenprofil wurde als Abstand des Valenzbandmaximums vom Puffer und vom CIGS auf 1.31 eV bestimmt. Hierbei wurden die Bereiche ausgewählt in denen das Valenzbandmaximum über eine lange Sputterzeit konstant geblieben ist.

A.6 Impedanzmessungen: C-f in Cole-Cole Plot von CBD-CdS Solarzellen

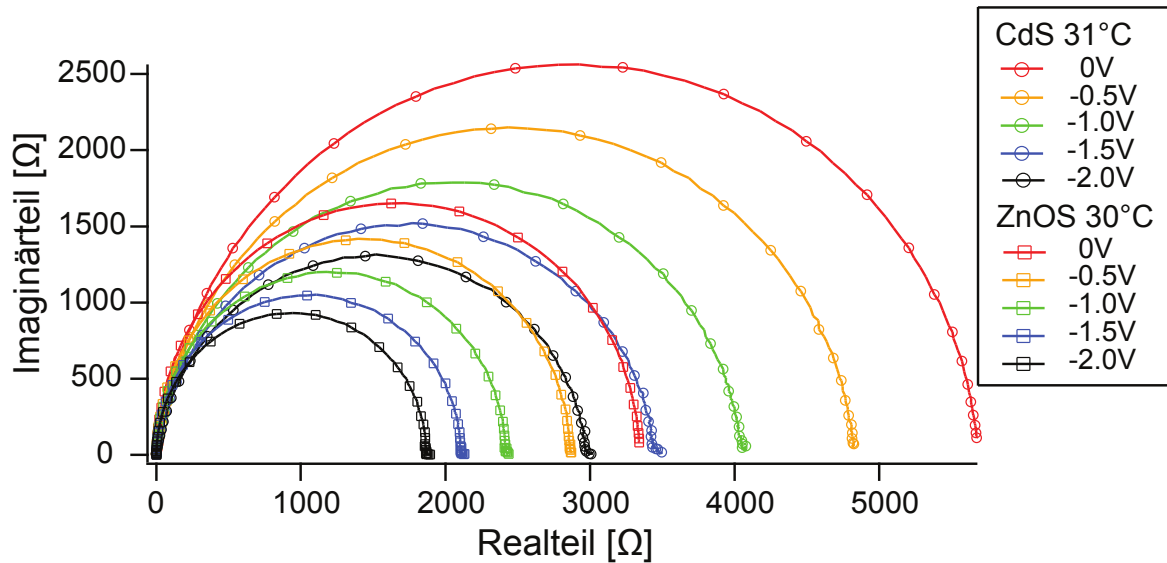


Abbildung A.9: Im Cole-Cole wurden Imaginär- gegen Realteil der Impedanz für Zellen mit CdS und ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer bei einer Temperatur von 30°C bei verschiedenen Spannungen aufgetragen. Beide Zellen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten: mit steigender negativer Spannung verringert sich der parallele Widerstand und somit der Radius des Kreises. Hierbei besitzen die Zellen mit CdS Puffer einen größeren parallelen Widerstand. Die seriellen Widerstände sind hier nicht zu erkennen, steigen aber für die Probe mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer mit steigender negativer Spannung an und fallen für die Probe mit CdS Puffer mit steigender Spannung ab. Die Werte ändern sich für die Zelle mit CdS Puffer zwischen 1.7 und 1.6 Ω und für die Zelle mit ZnO_{0.4}S_{0.6} Puffer zwischen 1.5 und 1.6 Ω.

A.7 Impedanzmessungen: C-f in Cole-Cole Plot von $\text{CBD-ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Solarzellen

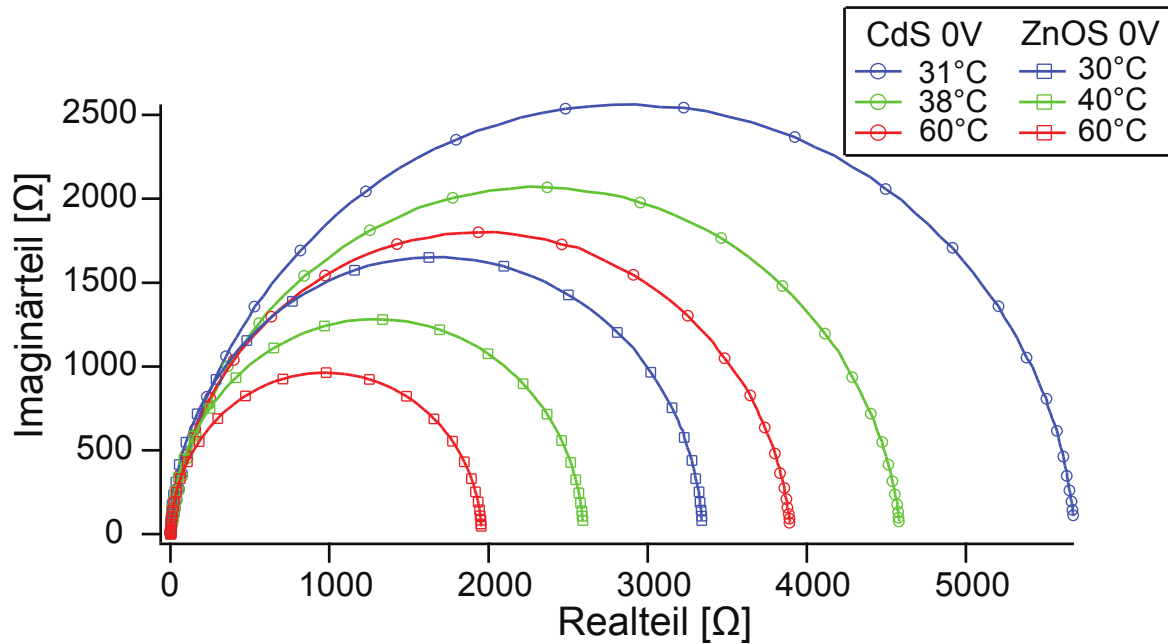


Abbildung A.10: Im Cole-Cole wurden Imaginär- gegen Realteil der Impedanz für Zellen mit CdS und $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer bei einer Spannung von 0 V bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Beide Zellen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten: mit steigender Temperatur verringert sich der parallele Widerstand und somit der Radius des Kreises. Hierbei besitzen die Zellen mit CdS Puffer einen größeren parallelen Widerstand. Die seriellen Widerstände sind hier nicht zu erkennen, steigen aber für beide Probe mit steigender Temperatur an. Die Werte ändern sich für die Zelle mit CdS Puffer zwischen 1.7 und 2.2 Ω und für die Zelle mit $\text{ZnO}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Puffer zwischen 1.5 und 2.6 Ω .

A.8 Impedanzmessungen: C-V-t von CBD-CdS Solarzellen

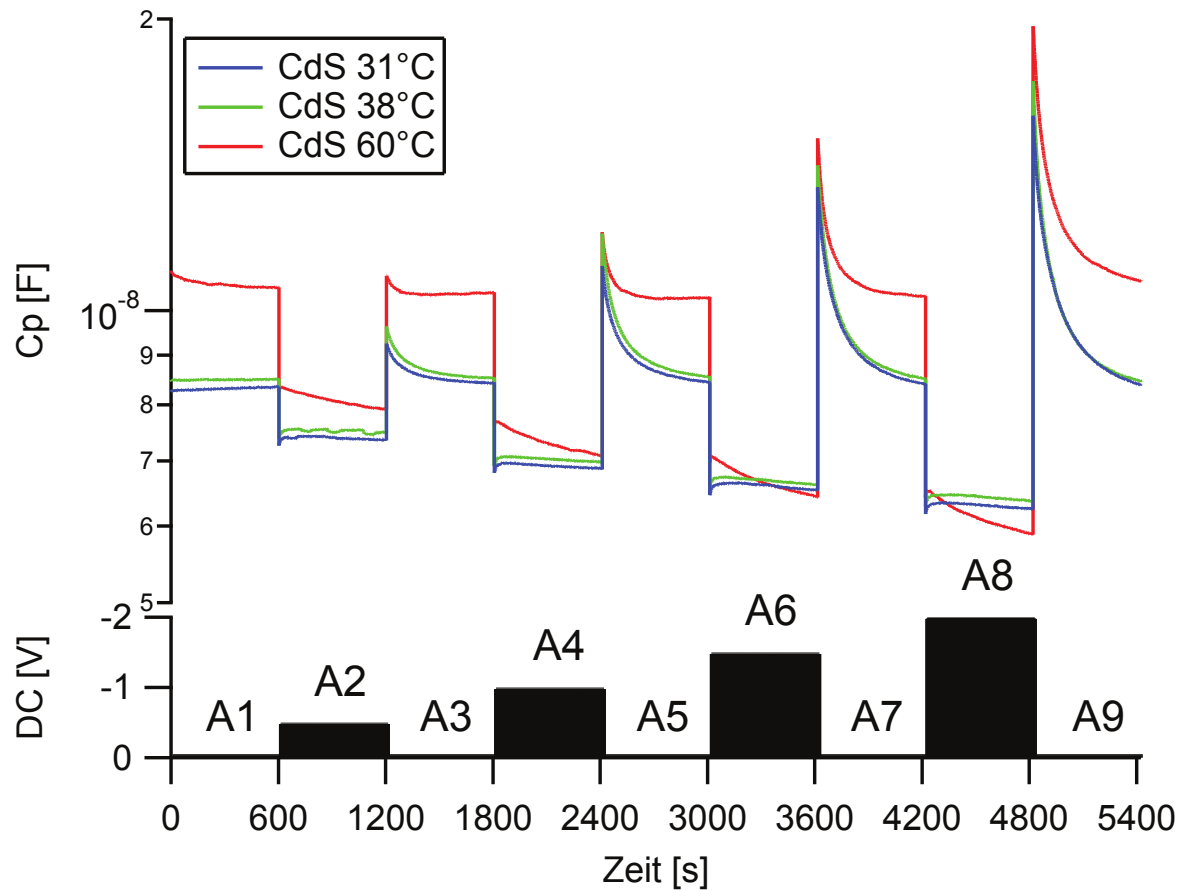


Abbildung A.11: Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen angelegten Gleichspannungen für die CdS-Zelle bei einer Messfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Temperaturen. Bei 0 V Spannung (A1, A3, A5, A7 und A9) fällt die Kapazität von einem erhöhten Wert wieder auf den Ausgangswert ab. Bei negativen Spannungen (A2, A4, A6 und A8) steigt die Kapazität von einem geringeren Wert aus an. Mit steigender Temperatur steigt die Kapazität und die Transienten werden kürzer.

A.9 Impedanzmessungen: C-V-t von CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Solarzellen

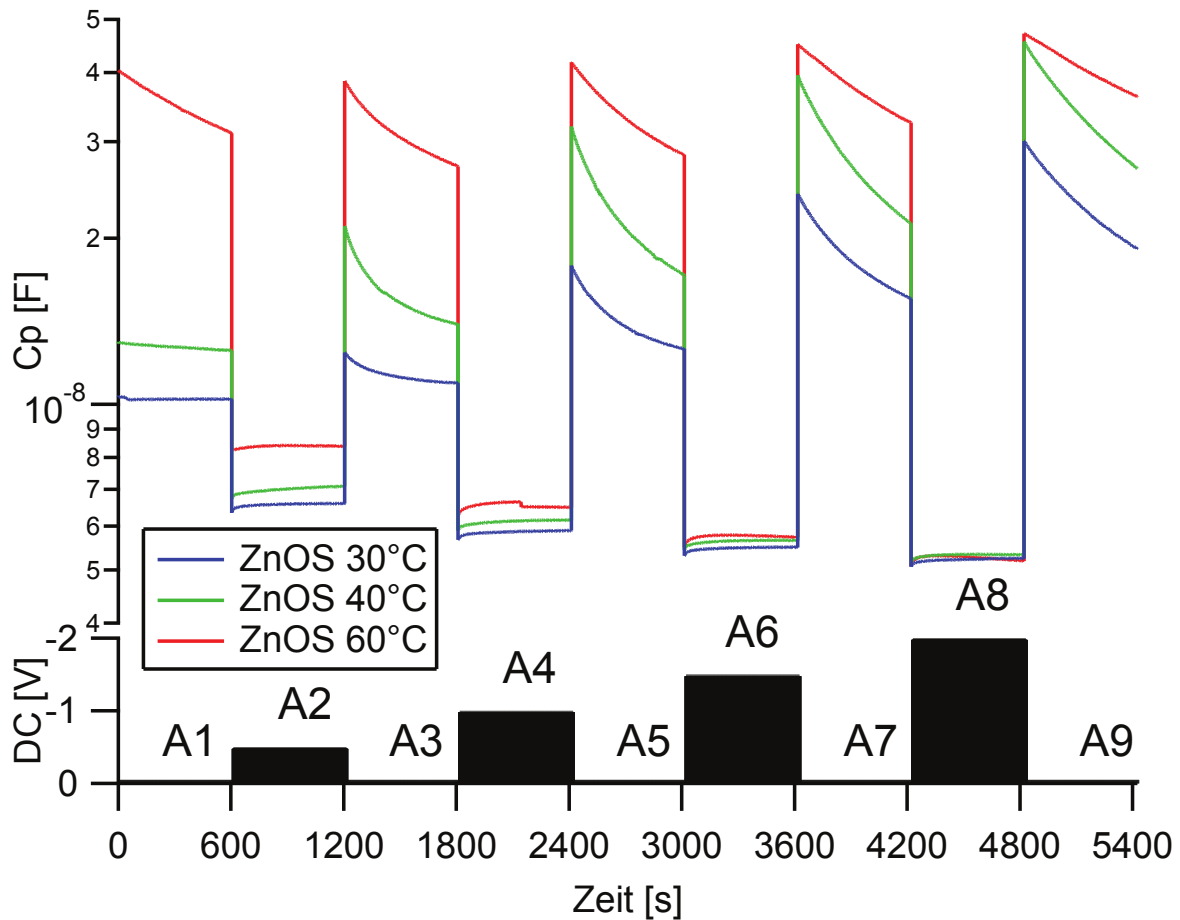


Abbildung A.12: Kapazitätsmessung in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen angelegten Gleichspannungen für die ZnOS-Zelle bei einer Messfrequenz von 50 kHz bei verschiedenen Temperaturen. Bei 0 V Spannung (A1, A3, A5, A7 und A9) fällt die Kapazität von einem erhöhten Wert wieder auf den Ausgangswert ab. Bei negativen Spannungen (A2, A4, A6 und A8) steigt die Kapazität von einem geringeren Wert aus an. Mit steigender Temperatur steigt die Kapazität und die Transienten werden länger. Die verwendete Messzeit ist zu kurz um den vollständigen Rückgang der Kapazität auf ihren jeweiligen Ausgangswert zu beobachten.

A.10 Verwendete Daten: ASFs

Tabelle A.1: Verwendete Atomic Sensitivity Factors (ASF) von Scofield [163], Wagner [164] und Moulder [160] zur Bestimmung der Konzentration aus den XPS Daten mittels Gleichung (3.10).

E_{Bin} [eV]	PE-Linie	Scofield	Wagner	Moulder
57.0	Se3d _{5/2}	1.36	-	-
57.5	Se3d	2.29	0.67	0.722
58.0	Se3d _{3/2}	0.93	-	-
165.5	S2p	1.67	0.54	0.57
231.5	Mo3d	9.50	2.75	2.867
285.0	C1s	1.00	0.25	0.296
405.0	Cd3d _{5/2}	11.95	3.50	3.444
408.5	Cd3d	20.22	-	-
412.0	Cd3d _{3/2}	8.27	-	-
445.0	In3d _{5/2}	13.32	3.90	3.777
449.0	In3d	22.54	-	-
453.0	In3d _{3/2}	9.22	-	-
531.0	O1s	2.93	0.66	0.711
934.0	Cu2p _{3/2}	16.73	4.20	-
944.0	Cu2p	25.39	6.30	4.798
954.0	Cu2p _{1/2}	8.66	2.10	-
1022.0	Zn2p _{3/2}	18.92	4.80	3.354
1045.0	Zn2p _{1/2}	9.80	-	-
1072.0	Na1s	8.52	2.30	1.685
1117.0	Ga2p _{3/2}	21.40	5.40	3.341

Tabelle A.2: Fit Ergebnisse, die mittels „LEVM“ unter Verwendung eines ($R_{p,1}$ - $C_{p,1}$) - R_s - ($R_{p,2}$ - T_{CPE}) Ersatzschaltbildes, wie in Abbildung 6.8 gezeigt, für die Zelle mit CdS und $ZnO_{0.4}S_{0.6}$ Puffer ermittelt wurden. Ein Wert von $P > 1$ ist physikalisch nicht sinnvoll. T_{CPE} entspricht nur bei $P=1$ einer Kapazität. Die Zelle mit $ZnO_{0.4}S_{0.6}$ Puffer zeigt ein höheres P und somit eine größeres kapazitives Verhalten als die Zelle mit CdS Puffer. Ein P größer 1 ist nicht definiert.

Probe	$R_{p,1}$ [Ω]	$C_{p,1}$ [nF]	R_s [Ω]	$R_{p,2}$ [Ω]	T_{CPE} [nF]	P [a. u.]
CdS 30°C 0V	1955	35.6	5.2	3736	37.7	0.90
CdS 30°C -0.5V	1318	39.1	3.6	3510	25.7	0.91
CdS 30°C -1.0V	1043	40.4	3.1	3010	24.4	0.91
CdS 30°C -1.5V	879	38.6	0.0	2575	25.2	0.90
CdS 30°C -2.0V	841	36.0	2.9	2135	23.1	0.91
CdS 38°C 0V	1700	32.5	4.7	2890	44.0	0.90
CdS 38°C -0.5V	1271	33.2	3.7	2701	29.2	0.90
CdS 38°C -1.0V	1095	31.8	3.2	2304	28.9	0.90
CdS 38°C -1.5V	972	30.3	3.0	1975	28.9	0.90
CdS 38°C -2.0V	833	30.5	2.8	1737	28.0	0.90
CdS 60°C 0V	893	53.0	1.6	3008	33.9	0.93
CdS 60°C -0.5V	294	141.7	1.1	3043	18.1	0.94
CdS 60°C -1.0V	28	302.8	0.3	2814	16.6	0.94
CdS 60°C -1.5V	0	48.2	1.2	2733	16.6	0.94
CdS 60°C -2.0V	64	104.5	1.2	2089	16.6	0.93
ZnOS 30°C 0V	2792	31.7	1.3	550	266.0	0.96
ZnOS 30°C -0.5V	1989	10.7	1.7	872	33.6	0.98
ZnOS 30°C -1.0V	1989	10.7	1.7	872	33.6	0.98
ZnOS 30°C -1.5V	1823	6.1	2.1	284	59.8	0.98
ZnOS 30°C -2.0V	1863	5.0	2.5	4	7.3	1.30
ZnOS 40°C 0V	2360	47.5	1.5	235	1243.8	0.92
ZnOS 40°C -0.5V	1549	16.2	2.0	726	49.4	0.98
ZnOS 40°C -1.0V	1581	7.9	2.3	380	49.5	0.98
ZnOS 40°C -1.5V	1823	6.1	2.1	285	59.8	0.98
ZnOS 40°C -2.0V	852	9.9	3.3	678	10.0	1.00
ZnOS 60°C 0V	1694	50.2	2.5	261	728.6	0.94
ZnOS 60°C -0.5V	910	25.5	3.1	807	23.1	1.00
ZnOS 60°C -1.0V	148	50.1	3.1	1355	8.0	1.00
ZnOS 60°C -1.5V	237	24.5	3.6	1083	7.3	1.00
ZnOS 60°C -2.0V	674	8.0	4.2	492	11.5	1.03

A.11 Verwendete Daten: Ladungsträgerkonzentrationen CBD-CdS Solarzelle

Tabelle A.3: Maximale, minimale und mittlere Ladungsträgerkonzentration N_{\max} , N_{\min} und N_{mittel} für die unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur und angelegte Spannung) der CBD-CdS Zelle zur Bestimmung der Diffusionskonstante nach Gleichung (3.28).

Messbedingung	N_{\max} [cm^{-3}]	N_{\min} [cm^{-3}]	N_{mittel} [cm^{-3}]
31C 0V	2.53E+17	2.47E+16	1.05E+17
31C -0.5V	4.53E+17	1.96E+16	1.22E+17
31C -1.0V	6.38E+17	2.36E+16	1.32E+17
31C -1.5V	6.86E+17	2.89E+16	1.33E+17
31C -2.0V	7.51E+17	2.89E+16	1.37E+17
38C 0V	2.27E+17	2.73E+16	1.17E+17
38C -0.5V	5.45E+17	1.98E+16	1.34E+17
38C -1.0V	7.12E+17	2.20E+16	1.48E+17
38C -1.5V	8.11E+17	2.38E+16	1.56E+17
38C -2.0V	8.87E+17	2.55E+16	1.67E+17
60C 0V	6.58E+17	1.05E+17	2.91E+17
60C -0.5V	1.20E+18	8.55E+16	2.75E+17
60C -1.0V	1.74E+18	7.03E+16	2.82E+17
60C -1.5V	2.65E+18	6.22E+16	3.12E+17
60C -2.0V	2.49E+18	5.60E+16	3.17E+17

A.12 Verwendete Daten: Ladungsträgerkonzentrationen CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Solarzelle

Tabelle A.4: Maximale, minimale und mittlere Ladungsträgerkonzentration N_{\max} , N_{\min} und N_{mittel} für die unterschiedlichen Messbedingungen (Temperatur und angelegte Spannung) der CBD-ZnO_{0.4}S_{0.6} Zelle zur Bestimmung der Diffusionskonstante nach Gleichung (3.28).

Messbedingung	N_{\max} [cm ⁻³]	N_{\min} [cm ⁻³]	N_{mittel} [cm ⁻³]
30C 0V	2.35E+18	5.60E+16	2.72E+17
30C -0.5V	2.89E+18	5.57E+16	3.36E+17
30C -1.0V	3.86E+18	5.51E+16	4.67E+17
30C -1.5V	5.11E+18	5.20E+16	6.88E+17
30C -2.0V	6.86E+18	5.23E+16	9.64E+17
40C 0V	4.51E+18	6.12E+16	4.51E+17
40C -0.5V	5.51E+18	5.36E+16	6.42E+17
40C -1.0V	6.51E+18	5.19E+16	8.91E+17
40C -1.5V	1.05E+19	4.91E+16	1.64E+18
40C -2.0V	1.46E+19	5.51E+16	2.71E+18
60C 0V	4.36E+18	7.39E+16	4.49E+17
60C -0.5V	8.18E+18	6.84E+16	8.53E+17
60C -1.0V	1.58E+19	5.87E+16	1.74E+18
60C -1.5V	1.67E+19	5.86E+16	2.94E+18
60C -2.0V	4.55E+19	1.35E+17	5.20E+18

A.13 Vergleich IV Messungen und SCAPS

Tabelle A.5: Kenndaten der in Abbildung 6.27 gezeigten IV-Kennlinien für die CdS- und die ZnO_{0.4}S_{0.6}-Zelle jeweils für die IV-Messung und die SCAPS-Berechnung.

Kennwert	CdS _{SCAPS}	CdS _{IV}	ZnOS _{SCAPS}	ZnOS _{IV}
V _{OC}	0.779	0.699	0.667	0.656
J _{SC}	33.5	30.9	33.5	33.4
FF	77.2	77	64.4	75.2
η	20.2	16.6	14.4	16.5

A.14 Bindungsenthalpien

Tabelle A.6: Standard Bildungsenthalpien der betrachteten Spezies bei Raumtemperatur in kJ/mol.

Spezies	$\Delta_f G^0$	Quelle
CdO	-229	[224]
CdS	-156	[225], [226], [224]
CuO	-128	[227], [224]
CuS	-54	[225], [226], [224]
CuSe	-40	[225], [226], [224]
CuSe ₂	-40	[225], [226]
Cu ₂ Se	-74	[225], [226]
Cu ₂ O	-148	[227]
Cu ₂ S	-86	[225], [226], [224]
CuInSe ₂	-201	[225], [226], [228]
CuGaSe ₂	-313	[225], [226]
Ga ₂ O ₃	-998	[224]
Ga ₂ S ₃	-549	[225], [226]
Ga ₂ Se ₃	-430	[225], [226]
InS	-132	[225], [226], [224]
In ₂ O ₃	-831	[226], [224]
In ₂ S ₃	-412	[225], [226], [224]
In ₂ Se ₃	-331	[225], [226]
ZnO	-320.5	[224]
ZnS	-201	[225], [226], [224]
ZnSe	-163	[225], [226], [224]



B Symbole und Abkürzungen

χ	Elektronenaffinität	E_{pin}	Energie des Pinning-Niveaus
φ	Austrittsarbeit	ρ	Ladungsträgerkonzentration
I_p	Ionisationspotential	ϕ	elektrostatisches Potential
E_{vak}	Vakuumniveau	ϵ	Relative Permittivität
E_F	Fermi-Niveau	ϵ_0	Permittivität des Vakuums
E_{LBM}	Energie des Leitungsbandminimums	W	Weite der Raumladungszone
E_{VBM}	Energie des Valenzbandmaximums	V_d	Diffusionsspannung
E_g	Energiebandlücke	q	Elementarladung
k	Boltzmann-Konstante	σ	Leitfähigkeit
T	Temperatur	F	elektrische Feldstärke
f(E)	Fermi-Dirac-Funktion	μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
D(E)	Zustandsdichte	c	Konzentration
h	Planck'sche Wirkungsquantum	V_{OC}	offene Klemmenspannung
m*	effektive Masse	I_{SC}	Kurzschlussstrom
n,p	Elektronen-, Löcherkonzentration	MPP	Maximum Power Point
$N_{\text{LB,VB}}$	Effektive Zustandsdichte	FF	Füllfaktor
N_A	Akzeptorkonzentration	b	bowing parameter
N_D	Donatorkonzentration	η	Effizienz
u	Rekombinationsrate	$h\nu$	Anregungsenergie
$\sigma_{n,p}$	Wirkungsquerschnitt	Φ	Austrittsarbeit
N_T	Defektkonzentration	Z_n	Kernladungszahl
ΔH_f	Bildungsenthalpie	σ_A	Photoionisationswirkungsquerschnitt
		$\Psi_{i,f}$	Wellenfunktionen

H'	Hamiltonoperator	CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂
δ	Deltafunktion	ZnOS	ZnO _{1-x} S _x
A	Fläche	Al:ZnO	Aluminium-dotiertes ZnO
λ	mittleren freien Weglänge der Photoelektronen	V_{Cu}	Kupferleerstelle
r_{ij}	Abstand ij	CBD	Chemical Bath Deposition
α	Auger Parameter	XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Impedanz	PES	Photoelektronenspektroskopie
Re(Z)	Realteil der Impedanz	UPS	Ultraviolet Photo-Electron Spectroscopy
Im(Z)	Imaginärteil der Impedanz	E_{kin}	kinetische Energie
U	Spannung	E_{bin}	Bindungsenergie
I	Stromstärke	PPC	Persistent Photoconductivity
θ	Phasenwinkel	DFT	Density functional theory
f	Frequenz	CPE	constant phase element
ω	Kreisfrequenz	ASF	atomarer Sensitivitätsfaktor
τ	Zeitkonstante	SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
D	Diffusionskonstante	AFM	Atomic Force Microscope
R_p	Parallelwiderstand	ALD	Atomic Layer Deposition
C_p	parallele Kapazität	IPES	inverse Photoelektronenspektroskopie
R_s	Serienwiderstand	DLCP	drive level capacitance profiling
C_s	serielle Kapazität	ϕ_B	Schottky-Barriere
ΔE_{VB}	Valenzbandversatz	RF	radio frequency (sputtern)
ΔE_{LB}	Leitungsbandversatz	PVD	Physical Vapor Deposition

DAISY-Sol DArmstädter Integrierten SYstem für Solarzellenforschung

DAISY-Mat DArmstädter Integrierten SYstem für Materialforschung

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

- W Witte, M Powalla, D Hariskos, A Eicke, M Botros, H.-W Schock, D Abou-Ras, R Mainz, H Rodriguez-Alvarez, T Unold, G Bauer, R Brüggemann, S Heise, O Neumann, M Meessen, J Christen, F Bertram, M Müller, A Klein, T Adler, K Albe, J Pohl, M Martin, R.A.D Souza, L Nagarajan, T Beckers, C Boit, J Dietrich, M Hetterich, Z Zhang, R Scheer, H Kempa , T Orgis. Chemical gradients in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells: results of the GRACIS project. *EUPVSEC 27th*, 2012.
- T Adler, M Botros, W Witte, D Hariskos, R Menner, M Powalla, A Klein. Valence Band Offsets at Cu(In,Ga)Se₂/Zn(O,S) Interfaces. *in press, Phys. Stat. Sol. A*, 2013.

Konferenzbeiträge

- DPG Regensburg 2010
Cu poor phases at Cu(In,Ga)Se₂/CdS interfaces
Andreas Klein, Thomas Schulmeyer, Ralf Hunger, Tobias Adler
- EMRS Straßburg 2010
Cu-content at CIGS/CdS interfaces
Andreas Klein, Thomas Schulmeyer, Ralf Hunger, Tobias Adler
- DPG Dresden 2011
Time dependent capacitance voltage measurements on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells
Tobias Adler, Wolfram Witte, Dimitrios Hariskos, Michael Powalla, Andreas Klein
- DPG Dresden 2011
Comparison of quantitative X-Ray Fluorescence Spectrometry under normal and grazing incidence condition by means of buried nanolayers
Rainer Unterumsberger, Beatrix Pollakowski, Matthias Müller, Burkhard Beckhoff, Wolfgang Ensinger, Peter Hoffmann, Tobias Adler, Andreas Klein
- MRS San Francisco 2011
Deposition dependent band offsets at the Cu(In,Ga)Se₂/buffer interfaces
Tobias Adler, Wolfram Witte, Dimitrios Hariskos, Michael Powalla, Andreas Klein

-
- 26th EU PVSEC Hamburg 2011

Process Dependence of Band Alignment at Cu(In,Ga)Se₂ /Buffer Interfaces

Andreas Klein, Tobias Adler, Wolfram Witte, Dimitri Hariskos, Michael Powalla

- MRS San Francisco 2013

Chemical properties and band alignment of sputtered and solution-grown Zn(O,S) buffers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells

Wolfram Witte, Tobias Adler, Dimitrios Hariskos, Miriam Botros, Richard Menner, Carsten Tschamber, Axel Eicke, Michael Powalla, Andreas Klein

Lebenslauf

Persönliche Daten

Tobias Adler
Biebesheimer Str. 6C
64579 Gernsheim
geb. am 22.10.1983 in Darmstadt

Schulbildung

1990 – 1994 Grundschule in Gernsheim
1994 – 2003 Gymnasium Gernsheim
2003 Abitur

Studium

2004 – 2009 Studium der Materialwissenschaft an der Technische Universität Darmstadt
2006 Vordiplom
2009 Diplomarbeit im Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe des Fachbereichs Materialwissenschaften unter Betreuung von Prof. Dr. Jürgen Rödel
Untersuchung der Polarisationsdynamik in akzeptor-dotierten Piezokeramiken
2009 Abschluss: Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft

Promotion

2009 – 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. W. Jaegermann
2009 – 2012 Promotion im Fachgebiet Oberflächenforschung unter Betreuung von Apl. Prof. Dr. A. Klein
Zn(O,S) Puffer Eigenschaften in Cu(In,Ga)Se₂ Solarzellen

Arbeit

2013 Produktmanager bei LOT-QuantumDesign GmbH im Bereich Magnetismus und tiefe Temperaturen

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Menschen danken, die mich während meiner Promotion und der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

Allen voran meinem Doktorvater und Mentor Apl. Prof. Dr. Andreas Klein für die Betreuung während meiner Promotion. Prof. Dr. Heinz von Seggern für die Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für das Vorhandensein exzellenter UHV-Systeme, sowie Anne Fuchs für die aufopferungsvolle Arbeit am DAISY-Sol. Der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächenforschung für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Unterstützung und natürlich ganz besonders der Oxid-Fraktion und unserer Sekretärin Marga Lang.

Dem ZSW für die Bereitstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben und hier besonders Dr. Wolfram Witte und Dr. Dimitrios Hariskos. Miriam Botros für die Herstellung der RF-ZnOS Proben im Rahmen ihrer Diplomarbeit. Allen Projektpartnern des GRACIS-Projektes für den regen Austausch auf den vielen Projekttreffen. Meinen Kommilitonen und Weggefährten seit Beginn des Studiums.

Meinen Eltern Betty und Franz Adler, sowie meinen beiden Brüdern Fabian und Sebastian. Meiner Freundin Julia Tragesser.

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die nicht namentlich genannt wurden, aber trotzdem zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 12. Dezember 2013

(Tobias Adler)